FOLKE NYDAHL

DAS AMMONIUMMOLYBDOPHOSPHAT UND DIE PHOSPHORSÄUREBESTIMMUNG

SONDERABDRUCK AUS DEN ANNALEN
DER LANDWIRTSCHAFTLICHEN HOCHSCHULE SCHWEDENS
VOL. 10

1942

DAS AMMONIUMMOLYBDOPHOSPHAT
UND
DIE PHOSPHORSÄUREBESTIMMUNG

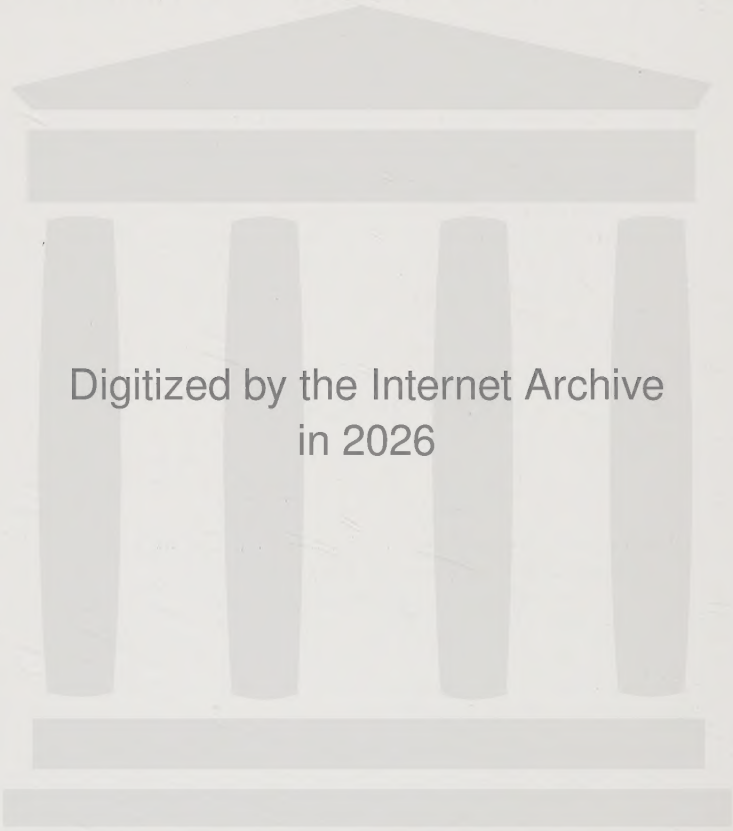
INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
MIT GENEHMIGUNG DER MATHEMATISCH-
NATURWISSENSCHAFTLICHEN SEKTION
DER WEITBERÜHMTEN PHILOSOPHISCHEN
FAKULTÄT ZU UPPSALA ZUR ÖFFENT-
LICHEN BEURTEILUNG VORGELEGT

VON

FOLKE NYDAHL
FIL. LIC., NORRL.

DIE VERTEIDIGUNG WIRD AM 25. APRIL UM 10 UHR
VORMITTAGS IM HÖRSAAL DES CHEMISCHEN
INSTITUTS STATTFINDEN

UPPSALA 1942
ALMQVIST & WIKSELLS BOKTRYCKERI-A.-B.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548007_0014

Sonderabdruck aus
den Annalen der Landwirtschaftlichen Hochschule Schwedens
Vol. 10, 1942.

Das Ammoniummolybdophosphat und die Phosphorsäurebestimmung.

Von FOLKE NYDAHL.

Aus dem Chemischen Institut.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung 110

Teil I. **Vorbereitende Arbeiten.**

Kap. 1. Bestimmung von Molybdän 114
A. Reagenzien und Apparatur 116
B. Reduktion in H_2SO_4-Lösung und Titration mit $KMnO_4$ 120
C. Bestimmung von Molybdän im Ammoniummolybdophosphat .. 121
D. Kolorimetrische Bestimmung kleiner Molybdänmengen 122
Kap. 2. Darstellung von Diammoniumhydrogenphosphat 124

Teil II. **Die Existenz eines Ammoniumdodekamolybdophosphats mit konstanter Zusammensetzung.**

Kap. 3. Die Stabilität der Dodekamolybdophosphorsäure in Lösungen von variierender Wasserstoffionenaktivität 127
Kap. 4. Bedingungen für die Erzielung des Verhältnisses Mo : P = 12 in Ammoniummolybdophosphat bei Fällung in Abwesenheit von Fremdstoffen 132
A. Variation von mMo und $mHNO_3$ bei verschiedenen Temperaturen 139
B. Variation von mNH_4NO_3 146
C. Variation von Zeit und Umrührung 151
D. Variation des Verfahrens beim Reagenszusatz 153
E. Variation der H_3PO_4-Menge 155
F. Fällung in HCl-Lösung 157
G. Fällung in H_2SO_4-Lösung 158
Kap. 5. Bedingungen für die Erzielung des Verhältnisses NH_3 : P = 3 in Ammoniummolybdophosphat bei Fällung in Abwesenheit von Fremdstoffen 159
Kap. 6. Vollständige Analyse des Ammoniummolybdophosphats 160

Teil III. **Analytisch wichtige Eigenschaften beim Ammoniummolybdophosphat.**

Kap. 7. Die relative Löslichkeit des Ammoniummolybdophosphats in bestimmten Waschflüssigkeiten 164

Kap. 8. Die sorptiven Eigenschaften des Ammoniummolybdophosphats ... 169
A. Sorption von Molybdänsäure ... 169
B. Sorption von Nitrat ... 180
C. Sorption von Wasser ... 181
D. Sorption von Azeton und Äthanol ... 184
E. Ionenaustausch ... 188
Kap. 9. Das Verhalten des Ammoniummolybdophosphats beim Erhitzen 190

Teil IV. **Einige für die analytische Praxis wichtige Schlüsse und Nutzanwendungen.**

Kap. 10. Ausfällungsbedingungen ... 195
Kap. 11. Reinigung des Molybdophosphats durch Elution und Umfällung 197
Kap. 12. Bestimmungsformen ... 198
Zusammenfassung ... 200
Literaturverzeichnis ... 204

Einleitung.

Die hervorragende Rolle, welche die Phosphorverbindungen in der reinen wie in der angewandten Chemie spielen, hat eine Vielzahl von Methoden zur quantitativen Bestimmung des Phosphors im Gefolge gehabt. So gut wie allen diesen Methoden ist gemeinsam, dass der Phosphor auf geeignete Weise, gewöhnlich durch Oxydation oder Hydrolyse, in Phosphorsäure übergeführt wird. Da letzteres im allgemeinen keine Schwierigkeiten bereitet und sich auf recht wenigen Wegen bewerkstelligen lässt, gehen die Methoden in der Hauptsache bezüglich der Bestimmung der Phosphorsäure auseinander.

Je nach dem Zweck der Analyse können Methoden von verschiedener Genauigkeit zur Anwendung kommen. Stark schematisiert liessen sich drei Genauigkeitsgrade unterscheiden, und zwar Analysen mit einem relativen Fehler von $\pm 5\,\%$, $1\,\%$ und $0{,}1\,\%$. Analysen von noch grösserer Genauigkeit dürften bezüglich des Phosphors nur bei Atomgewichtsbestimmungen vorkommen. Ein und dieselbe Analysenmethode kann — u. a. je nach der zu bestimmenden Menge Phosphorsäure und der Menge der anderen Bestandteile in der Probe — Resultate mit variierendem relativen Fehler ergeben. Für die Anwendung obiger Klassifizierung ist daher Voraussetzung, dass die Phosphorsäuremenge in einer für die jeweilige Analysenmethode genügend grossen Probe optimal ist.

Methoden mit einem relativen Fehler von $\pm 5\,\%$ sind oft für technische Zwecke anwendbar. Hierher gehören kolorimetrische und sedimetrische Methoden. Zur zweiten Gruppe lassen sich mehrere massanalytische und gravimetrische sowie gewisse kolorimetrische Methoden rechnen. Zur dritten Gruppe endlich kann nur eine

allgemein anwendbare und allgemein anerkannte Methode zählen: Ausfällung von Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat, wobei indes die Phosphorsäure in der Regel zuerst als Ammoniummolybdophosphat isoliert werden muss.

Einen völlig reinen Niederschlag erhält man niemals in einer Lösung, die fremde Bestandteile enthält. Oft beeinflusst auch die Konzentration der Lösung an den niederschlagbildenden Bestandteilen die Zusammensetzung des Niederschlags. Bei genaueren Analysen kann man sich daher selten mit einer einzigen Ausfällung begnügen, sondern muss dieselbe einmal oder u. U. mehrmals wiederholen. Vor Bekanntwerden dieser Tatsachen — und betrüblicherweise auch noch später — suchte man durch Variation der Fällungsbedingungen bei der Ausfällung von Ammoniummagnesiumphosphat aus Lösungen mit Fremdstoffen — hier in erster Linie Ammoniummolybdat — richtige Werte zu erzielen. Dies glückte auch zuweilen durch Addition positiver und negativer Fehler, wodurch jedoch die allgemeine Anwendbarkeit der Methode in hohem Grade beeinträchtigt wurde.

Bei Ausführung genauer Phosphorsäurebestimmungen ist man nunmehr zwecks Erhaltung eines reinen Endproduktes mit konstanter Zusammensetzung zur Umfällung übergegangen (Hillebrand & Lundell, 1929). Die direkte Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat ist in ihrer Anwendbarkeit stark begrenzt, da bei den hierbei gebotenen Versuchsbedingungen viele Ionen Niederschläge geben. In den meisten Fällen ist die Phosphorsäure erst als Ammoniummolybdophosphat zu isolieren; dieses wird in Ammoniak gelöst, worauf zwei Fällungen als Ammoniummagnesiumphosphat vorgenommen werden. Die Zeit für quantitative Ausfällung als Ammoniummagnesiumphosphat beträgt 4—12 Stdn., u. a. je nach der Menge Phosphorsäure in der Probe.

Nach dem Gesagten ist also die genaue Phosphorsäurebestimmung eine wenn nicht schwere, so doch zeitraubende Arbeit, wobei noch überdies eine andere, ebenso genaue Methode für die Kontrolle der Ergebnisse fehlt. Die direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummolybdophosphat dürfte, sofern sich diese Verbindung in konstanter Zusammensetzung erhalten liesse, gewisse Vorteile bieten. Wenn auch eine Umfällung notwendig ist, liegen hier doch die Verhältnisse anders als bei Ausfällung von Ammoniummagnesiumphosphat aus der ammoniakalischen Molybdophosphatlösung: das Molybdat stellt hier keinen Fremdstoff dar, und mehr als eine Umfällung wäre also kaum vonnöten. Überdies fällt Ammoniummolybdophosphat in bedeutend kürzerer Zeit (10—60 min) als das Ammoniummagnesiumphosphat.

Bei Erforschung einer Analysenmethode sind folgende Gesichtspunkte zu berücksichtigen. Innerhalb der analytischen Praxis lassen sich zwei verschiedene Arbeitsmethoden unterscheiden, die

in der Hauptsache davon abhängen, eine wie grosse Kenntnis man von den Reaktionen und Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer hat. Obwohl also der Unterschied zwischen diesen Arbeitsmethoden seinem Ursprung nach lediglich ein quantitativer ist, so sind sie doch beide bei der Ausführung in ihrem Wesen recht verschieden. Die eine dieser Arbeitsmethoden, die im eigentlichen Sinne wissenschaftliche, kennzeichnet sich darin, dass man über eine eingehende Kenntnis der Reaktionen und Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer verfügt und auf dieser Basis die anzuwendende Analysenmethode aufbaut. Hier können nun oftmals mehrere verschiedene Wege zum Ziele führen. — Die andere, die empirische Arbeitsmethode, hat ihr Charakteristikum darin, dass die Kenntnis von den Reaktionen und Eigenschaften der Reaktionsteilnehmer mehr oder weniger mangelhaft ist. Dieser Kenntnismangel kann seine Ursache in der verwickelten Natur der zu bestimmenden Stoffe und Stoffgruppen oder in den komplizierten Reaktionen haben, die hier vor sich gehen; er kann aber ebenso darauf beruhen, dass man von alters her eine gewisse Methode befolgt hat, obwohl deren genauere Durchforschung keine grösseren Schwierigkeiten bereitet hätte. Wie dem auch sei, so führt doch nur ein Weg zum Ziele, und dieser Weg ist strikt einzuhalten. Dies ist gewiss von Nachteil, da eine dermassen detaillierte Arbeitsbeschreibung schwer zu geben ist, welche die persönliche Gleichung des jeweiligen Analytikers hinlänglich eliminiert.

Oft sind diese empirischen Methoden nur auf ein bestimmtes Material abgestimmt, weshalb ihre Anzahl mit der Zeit recht beträchtlich wachsen muss. Es ist deshalb von Vorteil, wenn sie sich, sofern möglich, unter einer allgemeinen Methode zusammenfassen liessen.

Im allgemeinen ist es unmöglich, eine so detaillierte Methode zur Bestimmung eines Stoffes auszuarbeiten, dass sie ohne weiteres in allen vorkommenden Fällen zur Anwendung kommen könnte. Die Mindestforderung an eine brauchbare Analysenmethode ist jedoch, dass sie in ihrer reinen Form, d. h. unter Abwesenheit aller für die Reaktion unwesentlichen Stoffe, sorgfältig untersucht wird; denn ohne eine Kenntnis ihres diesbezüglichen Verhaltens kann sie nicht allgemein anwendbar werden. Ist dieser Forderung Genüge geleistet, so hat man die Methode unter Anwesenheit von Fremdstoffen zu untersuchen. Die komplizierte Natur einer solchen Untersuchung bringt es indes mit sich, dass es oft Sache jedes einzelnen Analytikers ist, die Methode in seinem speziellen Fall selber zu prüfen.

Es ist die Absicht der vorliegenden Arbeit, das Ammoniummolybdophosphat und seine Reaktionen nach obigen Gesichtspunkten zu untersuchen und hierdurch zu einer Grundlage für den Aufbau einer Phosphorsäure-Bestimmungsmethode zu gelangen, die bezüglich der Genauigkeit mit der Ammoniummagnesiumphosphat-

Methode zumindest gleichwertig und als deren Komplettierung dienlich ist. Die Arbeit beschränkt sich vorerst auf ein Studium der Methode in ihrer reinen Form. Als praktischer Zweck schwebte dem Verf. in erster Linie die Anwendung der Methode innerhalb der agrikulturchemischen Kontrollanalyse vor.

Ein Studium der einschlägigen Literatur gibt an die Hand, dass die Kenntnis von Zusammensetzung und Eigenschaften des Ammoniummolybdophosphats sowie von den Bedingungen seiner Bildung eine sehr unvollständige ist, insbesondere wenn man bedenkt, welcher Genauigkeit es bedarf, um die direkte Bestimmung als Molybdophosphat der Exaktheit der Ammoniummagnesiumphosphat-Methode an die Seite stellen zu können. Was Spezialfälle anbelangt, so gibt es eine Fülle von Arbeiten, nach denen man bei einer bestimmten Vorgehensweise für einen besonderen Analysengegenstand einen Wert erhält, aus dem sich die Phosphorsäuremenge mit einem empirischen Faktor berechnen lässt. Diese Arbeiten haben jedoch nur wenig zur Kenntnis von Zusammensetzung und Eigenschaften des Ammoniummolybdophosphates beigetragen.

Eine streng systematische, hinreichend genaue und ausführliche Untersuchung zur Beleuchtung des fraglichen Problems ist Verf. nicht bekannt. Oft liegen einander widersprechende Angaben vor.

All diese Literatur wird späterhin im Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungen zu erörtern sein. Hier sei nur vorweggenommen, dass unsere Arbeit gewisse früher gewonnene Resultate bestätigt. Es mag deshalb scheinen, als sei diese Arbeit zumindest teilweise überflüssig. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die früher erzielten Resultate nicht auf hinreichend exakten Analysen basieren, um für unsere Zwecke nutzbar gemacht werden zu können. Auch ist angesichts widersprechender Angaben eine erneute Untersuchung am Platze.

Auf einen historischen Überblick über die Methode muss hier verzichtet werden. Da recht zahlreiche Faktoren die Resultate beeinflussen, lässt sich diese oder jene Untersuchung nicht ohne Erörterung sämtlicher Einzelheiten referieren, was eine beträchtliche Vergrösserung des Umfangs dieser Arbeit ohne entsprechende Erweiterung ihres Wertes zur Folge gehabt hätte. Verf. hat sich deshalb dafür entschieden, jedes Detail einzeln in seinem Zusammenhang mit den eigenen Untersuchungen zu erörtern. Wo sich ein solches Detail in mehreren Arbeiten findet, wurden einige typische Beispiele herausgegriffen.

Als ausgezeichnete geschichtliche Abrisse sind u. a. die von Jörgensen (1905), Artmann (1913), Hibbard (1913), Wiley (1931) und Gmelins Handbuch der anorg. Ch. (1935) zu nennen.

Folgende Abkürzungen wurden verwandt:

Mol = Grammol
mMol = Milligrammol
μMol = Mikrogrammol
mA = Molarität bezügl. A
n° = n°C

Die Ausdrücke Molybdänkonzentration (mMo), Molybdänüberschuss etc. sind je nach dem Zusammenhang gleichbedeutend mit der Konzentration bzw. dem Überschuss etc. von Mo^{VI}.

Teil I. Vorbereitende Arbeiten.

Kap. I. Bestimmung von Molybdän.

Wegen ihrer grossen Wichtigkeit für diese Arbeit wurde der Bestimmung des Mo ein besonderes Studium gewidmet. Die gewöhnlich zur Anwendung kommenden Verfahren sind:

Gravimetrische: Fällung als MoS_3, Hg_2MoO_4 oder als Benzoinoximverbindung und Wägung als MoO_3, sowie Fällung und Wägung als $PbMoO_4$ oder als Ag_2MoO_4.

Massanalytische: Reduktion mit Zn oder Cd zu dreiwertiger oder mit Hg zu fünfwertiger Oxydationsstufe und Titration mit $KMnO_4$ oder $Ce(SO_4)_2$ zu sechswertiger Oxydationsstufe.

Kolorimetrische: Diese auf die Bestimmung kleiner Mengen Mo gerichteten Verfahren werden im letzten Teil dieses Kapitels behandelt.

Nach Hillebrand & Lundell sind die besten gravimetrischen und massanalytischen Verfahren in ihrer Genauigkeit einander gleichwertig. Geht man jedoch davon aus, dass sich gut definierte Oxydationsstufen von Mo bei der Reduktion erzielen lassen, so ist die oxydimetrische Titration vorzuziehen. Abgesehen davon, dass die gravimetrischen Verfahren im allgemeinen umständlicher auszuführen sind, vermeidet man bei den massanalytischen Verfahren die schwerwiegenden Fehlerquellen der ersteren: unvollständige Ausfällung, Mitausfällung von Fremdstoffen und unbestimmte Zusammensetzung der resultierenden Wägeform.

Die Bestimmung von Mo durch Reduktion mit Zn und H_2SO_4 und nachfolgende Titration mit $KMnO_4$ wird schon seit langem in der Analyse angewandt. Doch hat man sich dabei im allgemeinen empirischer Berechnungsfaktoren bedient, da die Reduktion zur dreiwertigen Oxydationsstufe nicht quantitativ verlaufen zu sein scheint. Die Ursache dieses Phänomens wurde von Randall (1907)

aufgedeckt, der die Reduktion mit amalgamiertem Zn in einem Jones-Reduktor ausführte und fand, dass das reduzierte Mo vom Luftsauerstoff schnell oxydiert wurde, weshalb sich bei der Titration falsche und variierende Resultate ergeben hatten. Durch Aufnehmen des Reduktes in einem Überschuss von Fe^{III}-Salzlösung wurde die Oxydation verzögert, da sowohl das Fe^{II}-Salz wie die höhere Oxydationsstufe von Mo, welche hierbei gebildet wurden, genügend stabil waren. Randalls Werte weichen maximal etwa um $\pm$ 0,4 % von seinen berechneten Werten ab.

Reissaus (1924) führte die Reduktion mit Zn und H_2SO_4 aus und sammelte das Redukt unter CO_2. Döring (1930) prüfte sowohl Randalls wie Reissaus' Verfahrensweise und sah die erstere als überlegen an. Die Fehler waren vorwiegend positiv und beliefen sich bei Bestimmung von 0,1 g Mo auf 0,1—0,2 %.

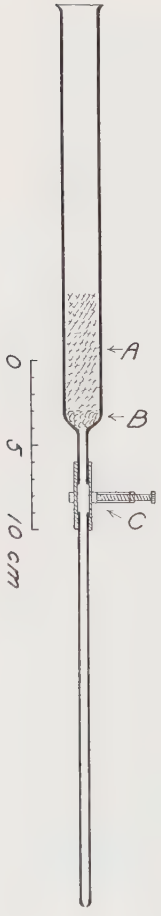
Treadwell (1921) reduzierte in einem Reduktor mit elektrolytisch bei hoher Stromdichte abgeschiedenem Cd, verwandte keinen Fe^{III}-Salzakzeptor und hielt es für unnötig, die Lösung mit CO_2 zu schützen, sofern die Titration unmittelbar nach der Reduktion vorgenommen wurde. Gleichwohl fand Treadwell als Mittelwert von zwölf Versuchen, dass die Reduktion zu einer $Mo_2O_{2.9923}$ entsprechenden Stufe verlief. Die Übereinstimmung der Werte ist ziemlich mangelhaft.

Furman & Murray (1936) führten die Reduktion in HCl-Lösung durch Schütteln mit Hg aus. Bei einer bestimmten niedrigeren HCl-Konzentration verlief die Reduktion zur fünfwertigen Stufe, bei höheren Konzentrationen allmählich zur dreiwertigen. Lösungen von fünfwertigem Mo brauchten nicht gegen Luftoxydation geschützt zu werden. Die Titration wurde mit $Ce(SO_4)_2$ und mit Ferroin als Indikator vorgenommen. Die Resultate waren gut.

Vorbereitende Versuche zeigten, dass die in diesem Falle geeignetste Methode eine Kombination der obengenannten Verfahren unter Berücksichtigung folgender Punkte war: Die Reduktion hat bis zur dreiwertigen Stufe zu verlaufen, da hierdurch bei der Titration dreimal soviel $KMnO_4$ verbraucht wird als nach einer zur fünfwertigen Stufe verlaufenden Reduktion, was insbesondere bei Analyse kleiner Mo-Mengen aus Genauigkeitsgründen von Bedeutung sein kann. Das bequemste und mit geringsten experimentellen Fehlerquellen behaftete Einwirkenlassen des Reduktionsmetalls auf die Lösung ist Reduktion in einem Reduktor. Diese Verfahrungsweise lässt sich bei Reduktion mit Hg nicht anwenden. Bei der Wahl zwischen Zn und elektrolytisch abgeschiedenem Cd ist letzteres aus folgenden Gründen vorzuziehen: es ist praktisch eisenfrei, weshalb die mit dem Cd-Reduktor erhaltenen Blindwerte nur unbedeutend sind. Weiter ist ein solches Cd genügend feinverteilt, um eine Herabsetzung des Volumens der reduzierenden Schicht auf mindestens ein Fünftel der im Jones-Reduktor verwandten zu ge-

statten, womit auch die Menge an Waschflüssigkeit verringert wird. Als Beispiel sei angeführt, dass DÖRING bei seinen Analysen mit einem Schichtvolumen von ungefähr 120 ml, einer Zeit von bestenfalls 26 min und — ausschliesslich der Akzeptorlösung — mit einem endgültigen Flüssigkeitsvolumen von ungefähr 570 ml arbeitete, während die entsprechenden Normalwerte bei dem hier verwendeten Cd-Reduktor 22 ml, 3 min und 150 ml betrugen. Schliesslich sei erwähnt, dass es DÖRING für nötig hält, die Reduktion in warmer Lösung vorzunehmen, was jedoch von anderen in Abrede gestellt wird. Jedenfalls verläuft die Reduktion mit Cd bei 20° schnell genug.

A. Reagenzien und Apparatur.



Sowohl hier wie in allem Folgenden gilt, dass die *Wägungen* mit von Verf. kalibrierten Gewichten ausgeführt wurden, wobei vom Kungl. mynt- och justeringsverket kalibrierte Gewichte als Standard dienten. Wo aus Genauigkeitsgründen vonnöten, wurden die Wägungen auf den leeren Raum reduziert. Sämtliche *volumetrischen Geräte* wurden von Verf. kalibriert und dabei stets zwei oder mehrere Parallelen ausgeführt. Alle genauen Messungen und Titrationen wurden in einem Raum von 20,0° ± 0,5° Temperatur vorgenommen. Die Berechnungen wurden anhand der internationalen Atomgewichte von 1940 angestellt.

Elektrolytisch abgeschiedenes Cd wurde nach den von TREADWELL gegebenen Anweisungen dargestellt. Es erwies sich als vorteilhaft, die verfilzten Klumpen durch Schütteln mit 0,01 m HNO_3 zu zerteilen. Nicht zerteilte gröbere Klumpen wurden mit einem 2,5 mm-Sieb durch Siebung unter Wasser abgesondert. Der auf dem Sieb verbliebene Rest wurde mit neuer Säure geschüttelt und passierte dann grösstenteils das Sieb.

Das *Reduktor*-Modell, das sich schliesslich als das geeignetste erwies, zeigt Fig. 1.

Bei Anwendung dieses Reduktors wurde die Lösung nicht weiter abgelassen als bis die Oberschicht des Metalls dräniert erschien. Anderenfalls wäre zu befürchten gewesen, dass in die Schicht hineingelangte Luftblasen bei ihrem Passieren aus dem Reduktor das Redukt teilweise hätten oxydieren können. So verblieb etwa 20 ml Lösung im Reduktor. Rechnet man

Fig. 1. *Kadmiumreduktor.* A: Cd-Schicht, 20 × 70 mm. B: Glaswolle. C: Dickwandiger Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn. Ablaufrohr: Innenweite 3—4 mm, an der Spitze ca. 1 mm.

mit der üblichen Formel für die Auswaschung eines Niederschlages, die sich auf die vollständige Mischung der Waschflüssigkeit mit der zurückbleibenden Lösung gründet, so wären natürlich oftmaliges Waschen bzw. grosse Quantitäten Waschflüssigkeit für eine quantitative Auswaschung vonnöten. Eine solche Mischung tritt jedoch nicht ein, sondern die Lösung wird von der Waschflüssigkeit verdrängt, was eine ausserordentliche Erleichterung beim Auswaschen mit sich führt. Zur Veranschaulichung des Gesagten wurde folgender Versuch ausgeführt:

50 ml 0,1 m $FeSO_4$-Lösung, 0,5 m an H_2SO_4, passierten den Reduktor. Dieser wurde mit 25 ml-Portionen von 0,5 m H_2SO_4 gewaschen und jede Portion mit 0,1 n bzw. 0,01 n $KMnO_4$ titriert, mit 1 Tropfen Ferroin als Indikator. Die Resultate in Tab. 1 sind auf den Blindwert hin korrigiert.

Tab. 1. *Auswaschen des Kadmiumreduktors.*

Waschen	$KMnO_4$-Verbr., ml 0,1 n	Menge im Red., in % d. Menge vor 1. Waschung
1.	19,79	94,9
2.	1,04	5,0
3.	0,026	0,13
4.	0,002	0,01
5.	0,000	0,000
Summe	20,86	100,0

Setzt man voraus, dass sich die Waschflüssigkeit vollständig mit der rückständigen Lösung gemischt hat, so wären nach fünfmaligem Waschen $20{,}86\ [25:(19{,}79+25)]^5 = 1{,}13$ ml zurückgeblieben. Die Tabelle zeigt, dass auch bei genauesten Analysen viermaliges Waschen mit je 25 ml ausreichend ist.

Als *Mo-Standard* erschien MoO_3 als die geeignetste Verbindung, da sie nicht nur in besonders reiner Form gekauft, sondern auch durch Sublimation noch weiterhin gereinigt werden kann. Ein älteres Kahlbaum-Präparat, „Molybdänsäure, reinst, wasserfrei, für Glühfäden", wurde auf Reinheit geprüft, und zwar einerseits nach Rosins (1937) Vorschriften, denen es durchaus genügte, andererseits auf folgende Weise: Bei einstündigem Erhitzen von 5 g desselben bei 400° ergab sich ein wahrscheinlich aus Wasser bestehender Gewichtsverlust von 0,051 %. Bei weiterem zweistündigen Erhitzen hielt sich das Gewicht auf 0,1 mg konstant. 5 g des Präparates wurden in ein Porzellanschiffchen aufgenommen und etwa 3 g in einer Röhre aus schwerschmelzbarem Glas bei ungefähr 800° im O_2-Strom sublimiert. Bei Sublimation im Luftstrom ergab sich ein teilweise blaugefärbtes Präparat, was auf eine partielle Reduktion

hindeutete. Das im Sauerstoffstrom erhaltene Präparat bestand aus farblosen oder schwach gelben Kristallen. Nur der Teil, der nicht am Glasrohr festhaftete, kam für weitere Versuche zur Anwendung. Von dem ursprünglichen und dem solchermassen gereinigten Präparat wurden Portionen von etwa 0,85 g eingewogen und in der auf S. 120 angegebenen Weise analysiert. Die Resultate gehen aus folgender Zusammenstellung hervor, in der die Einwagen des ursprünglichen Präparates auf den Erhitzungsverlust hin korrigiert sind.

Ursprüngliches Präparat:			*Gereinigtes Präparat:*		
Einwage MoO_3, g	Verbr. $KMnO_4$–Lösg., ml	ml $KMnO_4$ / g MoO_3	Einwage MoO_3, g	Verbr. $KMnO_4$–Lösg., ml	ml $KMnO_4$ / g MoO_3
0,8711	46,01	52,82	0,8673	45,82	52,83
0,8689	45,91	52,84	0,8700	45,97	52,84
	Mittelwert:	*52,83*		*Mittelwert:*	*52,84*

Die gute Übereinstimmung des Wirkungswertes beider Präparate zeigt, dass das Ausgangspräparat keine unsublimierbaren wie auch vermutlich keine sublimierbaren Verunreinigungen in störendem Grade enthält.

Die Mo-Standardlösungen wurden im weiteren Verlauf vom ursprünglichen Präparat bereitet, und zwar durch Auflösung in der für Bildung von Na_2MoO_4 notwendigen Menge NaOH-Lösung und nachfolgende Verdünnung bis zum erwünschten Volumen.

0,4 n $KMnO_4$-Lösung wurde 15 min lang gekocht und nach 24 Stdn. durch ein Jena-Geräteglasfilter von Porosität 4 filtriert. Der Titer wurde sowohl gegen $Na_2C_2O_4$ wie gegen $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ gestellt. Das Oxalat bestand aus Kahlbaums Präparat nach Sörensen und wurde nach den von Rosin gegebenen Vorschriften auf Reinheit geprüft, denen es mehr als vollauf genügte. Das Cyanoferrat wurde durch Umkristallisierung von Kahlbaums Analysenreagens dargestellt. Nach Kolthoff (1924 a) soll das Salz über $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ ohne Zersetzung getrocknet werden können. Jedoch zeigte sich, dass dieses nach kurz anhaltender Gewichtskonstanz sein Wasser an das Kalziumchlorid abzugeben begann. Lescoeur (1896) fand für den Wasserdampfdruck bei 20° über $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ einen Wert von 7,1 mm Hg, während Schottky (1908) zu einem solchen von 7,4 mm Hg gelangte. Diese Werte entsprechen einer relativen Feuchtigkeit von 40,5—42,2 %. Da über $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + gesätt. Lösg. eine relative Feuchtigkeit von etwa 32 % herrscht, muss dieses System Wasser von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ aufnehmen. Letzteres Salz wurde statt dessen über $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ + gesätt. Lösg. bei 20° getrocknet, was eine relative Feuchtigkeit von ungefähr 52 % bewirkt. Das Gewicht blieb nunmehr konstant. Der Wassergehalt wurde unter Beobachtung der von Schröder (1911) gegen Oxydation empfohlenen Vorsichtsmassregeln kontrolliert und stellte sich auf

12,780% gegenüber berechneten 12,786%. Die Titerstellung gegen sowohl $Na_2C_2O_4$ wie auch gegen $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ wurde nach den von KOLTHOFF (1924 a, b) gegebenen Vorschriften ausgeführt. Im letztgedachten Falle kam jedoch Ferroin als Indikator zur Anwendung, was zu einer beträchtlichen Herabsetzung des Blindwertes führte.

Die mit Oxalat und Cyanoferrat erhaltenen Titer stimmten innerhalb von 0,03% miteinander überein. Die Genauigkeit des Titers war so, wie bei einem Ablesefehler von $\pm$ 0,01 ml auf ein Volumen von 40—50 ml zu erwarten.

Die *Akzeptorlösung* wurde in der Hauptsache nach RANDALLS Vorschrift bereitet und enthielt 100 g $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, 25 ml 96%ige H_2SO_4 und 40 ml 85%ige H_3PO_4 je Liter. mFe beträgt 0,208. Vorausgesetzt, dass das reduzierte Mo für seine Stabilisierung nach dem Schema

$$Mo^{3+} + 2Fe^{3+} \rightarrow Mo^{5+} + 2Fe^{2+}$$

zur fünfwertigen Stufe oxydiert werden muss, so reichten also 10 ml Akzeptorlösung für 1 mMol Mo mit Überschuss von 4% aus. Nach HILLEBRAND & LUNDELL ist jedoch ein fünffacher Fe^{3+}-Überschuss über den für die Oxydation von Mo_2O_3 zu $2MoO_3$ notwendigen hinaus erforderlich. Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Angaben wurden folgende Versuche ausgeführt: 30 ml-Portionen einer $^1/_{30}$ m Mo-Lösung wurden in der auf S. 120 angegebenen Weise mit dem Cd-Reduktor in H_2SO_4-Lösung reduziert und unter Umrühren in variierenden Mengen Akzeptorlösung aufgenommen. Wo überhaupt keine Akzeptorlösung verwandt wurde, unterblieb das Umrühren. Die Titration wurde mit $KMnO_4$ unmittelbar nach der Reduktion ausgeführt.

Tab. 2. *Aufnahme der reduzierten Molybdänlösung in variierenden Mengen Akzeptorlösung.*

Akz.-Lsg., ml	Mol Fe / Mol Mo	$KMnO_4$-Verbr., ml
50	10	29,52
15	3	29,52
10	2	29,54
5	1	28,42
0	0	29,14

Aus den Resultaten in Tab. 2 geht hervor, dass einerseits eine Akzeptorlösung im Gegensatz zu TREADWELLS Aussage vorhanden sein muss, andererseits für 1 Mol Mo zumindest 2 Mol Fe für die Verzögerung der Luftsauerstoff-Oxydation zu verlangen sind, wobei

aber ein so grosser Überschuss, wie ihn HILLEBRAND & LUNDELL vorschlagen, nicht vonnöten ist.

Im weiteren Verfolg der Versuche zeigte sich, dass ein Umrühren der Lösung nur dann notwendig war, wenn das Redukt ein niedrigeres spezifisches Gewicht als die Akzeptorlösung besass. In allen anderen Fällen war das Redukt durch die obere Akzeptorschicht vor Oxydation geschützt. Eine Stunde nach der Reduktion ausgeführte Titrationen ergaben, dass in solchen Fällen keine Oxydation eingetreten war, während sie sich bei einer Mischung der Lösungen sehr wohl nachweisen liess.

B. **Reduktion in H_2SO_4-Lösung und Titration mit $KMnO_4$.**

Sämtliche weiter unten zu beschreibenden Versuche zur Ausfällung von H_3PO_4 als Ammoniummolybdophosphat, in welchen der Mo-Gehalt des Niederschlages durch Titration bestimmt wurde, sind mit einer H_3PO_4-Menge ausgeführt worden, die 6 mMol Mo entspricht. Die Titrationsmethode wurde daher auf letztere Menge hin geprüft.

Etwa 6 mMol MoO_3 wurden abgewogen und in einer ausreichenden Menge NaOH-Lösung gelöst. Dieser wurde H_2SO_4 zugesetzt, so dass die Lösung nach Verdünnen die in Tab. 3 angegebenen Werte für Konzentration und Volumen erhielt. Nach Abkühlen auf 20° wurde die Lösung durch den Reduktor rinnen gelassen, um in einer ausreichenden Menge Akzeptorlösung aufgenommen zu werden. Der Reduktor wurde in allen Fällen mit 1 m H_2SO_4 gewaschen, wobei

Tab. 3. *Reduktion von Molybdän in H_2SO_4-Lösung und Titration mit 0,3980 n $KMnO_4$.*

mH_2SO_4	Vol., ml	Geschwindigk., ml/sek	Eingew. MoO_3, g	$KMnO_4$–Verbr.		Diff., ml	Diff., %
				ber., ml	gef., ml		
1	50	1,0	0,8540	44,72	44,49	– 0,23	– 0,52
1	50	0,26	0,8736	45,74	45,62	– 0,12	– 0,26
1	100	0,31	0,8678	45,44	45,43	– 0,01	– 0,02
2	50	1,0	0,8731	45,72	45,57	– 0,15	– 0,33
2	50	0,36	0,8586	44,96	44,93	– 0,03	– 0,07
2	50	0,19	0,8669	45,39	45,36	– 0,03	– 0,07
2	50	0,10	0,8652	45,30	45,27	– 0,03	– 0,07
2	100	1,1	0,8626	45,17	44,70	– 0,47	– 1,0
2	100	0,27	0,8534	44,69	44,69	0,00	0,00
2	100	0,26	0,8855	46,37	46,37	0,00	0,00
4	50	0,76	0,8685	45,48	45,44	– 0,04	– 0,09
4	50	0,28	0,8508	44,55	44,55	0,00	0,00
4	50	0,12	0,8625	45,16	45,17	0,01	0,02
4	100	0,23	0,8690	45,50	45,50	0,00	0,00

die Durchlaufsgeschwindigkeit beträchtlich gesteigert wurde. Die in Tab. 3 angegebene Geschwindigkeit bezieht sich lediglich auf die Mo-Lösung. Die Titration wurde mit 0,4 n $KMnO_4$ ohne Indikator ausgeführt. Der Umschlag war scharf, wenn auch um ein weniges verspätet. Die Werte der Tabelle sind für den Blindwert — 0,02 ml — korrigiert.

Aus den Resultaten ergibt sich, dass die Durchlaufsgeschwindigkeit bei diesem Reduktormodell nicht sehr viel grösser als $^1/_3$ ml/sek, d. h. $2^1/_2$ min je 50 ml sein darf. Zu quantitativer Reduktion kommt es hier in 4 wie auch in 1 und 2 m H_2SO_4, wenn das Volumen auf 100 ml vergrössert wird. Ein Volumen von 50 ml hat bei 2 m H_2SO_4 einen konstanten Fehler von — 0,07 % im Gefolge. Versuche, die Reduktion in 0,1 m — 0,5 m H_2SO_4 auszuführen, zeitigten erhebliche negative Fehler.

Da sich also das hier angewandte Präparat von MoO_3 als rein erwies, wurde es in der Folge als Standard für die $KMnO_4$-Titerstellung benutzt. Hierdurch liessen sich kleinere systematische Fehler ausschalten, die sich womöglich im Laufe der Arbeit durch geringe Abweichungen in der Ausführung ergeben hätten. In sämtlichen Fällen wurde die Reduktion in 2 m H_2SO_4, welche keine nennenswerte H_2-Entwicklung im Reduktor gibt, sowie zwecks Minderung der Durchlaufszeit mit einem Volumen von 50 ml ausgeführt.

Ein Bild von der Reproduzierbarkeit dieser Mo-Bestimmungen geben die Resultate der Titerstellungen der verwendeten $KMnO_4$-Lösungen. Bei jeder der 12 Lösungen wurde der Titer dreimal gestellt. Die maximale Abweichung vom Mittelwert betrug für die einzelne Lösung in 1 Fall 0,06 %, in 5 Fällen 0,04 %, in 1 Fall 0,03 %, in 3 Fällen 0,02 % und in 2 Fällen 0,00 %.

Es lag in unserer Absicht, diese Methode auch für Bestimmung kleinerer Mo-Mengen heranzuziehen, wobei die Titrationen mit 0,1—0,01 n $KMnO_4$ oder $Ce(SO_4)_2$ auszuführen gewesen wären. Eine grössere Anzahl von Versuchen zeigte nun aber, dass trotz der in den meisten Fällen sehr guten Resultate gleichwohl mehrere aufeinanderfolgende Versuche mit einer Überreduktion von bis zu 0,3 % vorkommen konnten. Da sich für diese Abweichungen eine experimentell nachweisbare Ursache nicht ermitteln liess, fand Verf. die Methode in diesem Fall zu unsicher und sah von ihr bis auf weiteres ab, da sie für die Fortsetzung der Arbeit nicht notwendig war.

C. **Bestimmung von Molybdän im Ammoniummolybdophosphat.**

Die Mo-Bestimmung lässt sich nicht in Gegenwart von HNO_3 ausführen, da letztere zu Stickoxyden, NH_2OH oder anderen mit $KMnO_4$ reagierenden Verbindungen reduziert wird. Ein Versuch zeigte, dass 1 Mol HNO_3 ungefähr 1 Grammäquivalent $KMnO_4$ ver-

brauchte. Um das Ammoniummolybdophosphat zu isolieren, wurde dieses bei früheren Versuchen mit NH_4NO_3-Lösung gewaschen, worauf HNO_3 durch Abrauchen mit H_2SO_4 entfernt wurde. Zur Kontrolle dieses Verfahrens wurden folgende Versuche ausgeführt: Abgewogene Mengen von etwa 6 mMol MoO_3 wurden in einigen ml Ammoniak gelöst, 0,5 mMol H_3PO_4 und 1 ml 0,25 m NH_4NO_3 zugesetzt, worauf das Ganze bis zur Salzabscheidung eingedampft wurde. Nunmehr wurden 7 ml 15 m H_2SO_4 zugesetzt, wobei Molybdophosphat ausfiel, bei weiterem Erhitzen jedoch bald wieder gelöst wurde. Hierauf wurde das Erhitzen auf einer elektrischen Kochplatte fortgesetzt, bis reichliche H_2SO_4-Dämpfe abgingen. Nach Abkühlen wurden 50 ml Wasser zugesetzt, worauf wieder gekühlt, reduziert und titriert wurde. Die Resultate in Tab. 4 zeigen, dass HNO_3 vollständig entfernt wurde und dass geringe Mengen $(NH_4)_2SO_4$ und H_3PO_4 das Ergebnis unberührt lassen.

Tab. 4. *Molybdänbestimmung in Gegenwart kleiner Mengen $(NH_4)_2SO_4$ und H_3PO_4 nach Abrauchen von HNO_3.*

1 ml $KMnO_4$-Lösung = 0,019111 g MoO_3.

Eingew. MoO_3, g	$KMnO_4$-Verbr. ber., ml	$KMnO_4$-Verbr. gef., ml	Diff., ml	Diff., %
0,9451	49,45	49,47	0,02	0,04
0,8673	45,38	45,38	0,00	0,00
0,9000	47,09	47,09	0,00	0,00
0,8218	43,00	42,99	− 0,01	− 0,02
0,7515	39,32	39,31	− 0,01	− 0,03
0,8523	44,60	44,62	0,02	0,04

Da sich späterhin zeigte, dass das Nitrat durch Waschen mit $(NH_4)_2SO_4$-Lösung vollständig aus dem Molybdophosphat entfernt werden konnte, wurde die Analyse so ausgeführt, dass der Niederschlag nach Vornahme dieses Waschens in einer kleinstmöglichen Menge NaOH-Lösung gelöst und danach H_2SO_4 zugesetzt wurde, so dass die Lösung nach Verdünnen bis zu 50—60 ml an dieser Säure 2 m wurde. Hierauf wurde reduziert und titriert.

D. Kolorimetrische Bestimmung kleiner Molybdänmengen.

Bei Bestimmung der kleinen Molybdänmengen, die beim Waschen von Ammoniummolybdophosphat mit Nitratlösungen oder anderen Waschflüssigkeiten gelöst werden, war die Anwendung einer empfindlicheren Methode als der soeben beschriebenen geboten. Es liegen mehrere — allerdings recht komplizierte — kolorimetrische

Methoden vor, die eine Bestimmung kleiner Mo-Mengen auch in Gegenwart von Schwermetallen erlauben. Als das in diesem Fall am einfachsten anwendbare Verfahren erwies sich die von KLEINMANN (1919) angegebene Farbreaktion mit $K_4Fe(CN)_6$. Nach K. ist die bei Zusatz von $K_4Fe(CN)_6$ zu angesäuerter MoO_3-Lösung erhaltene braune Färbung dem MoO_3-Gehalt innerhalb eines genügend grossen Intervalls proportional. Als geeignete Konzentrationen werden 1—5 mg MoO_3 in 100 ml angegeben. Die Färbung sei nach 5—10 min kolorimeterreif und 30 min lang konstant, nehme danach allmählich einen grünlichen Ton an, um schliesslich rein grün zu werden. Gegenwart von Alkalisalzen erhöhe die Farbstärke, weshalb Proben und Vergleichslösungen in dieser Beziehung eine gleiche Zusammensetzung haben müssten. Die Säurekonzentration spiele keine Rolle, solange sie sich zwischen 0,1 n—0,2 n bewege. Kleine Mengen von H_3PO_4 (0,5—1 mg P_2O_5) seien nicht störend. Der Temperatureinfluss wurde nicht untersucht. Beim Kolorimetrieren wurde die Probelösung mit einer gleichzeitig bereiteten Vergleichslösung verglichen, wobei ein blaues Farbfilter zur Anwendung kam.

Bei eigenen Versuchen wurde die Extinktion mit dem von EGNÉR, KÖHLER & NYDAHL (1938) beschriebenen photoelektrischen Kolorimeter gemessen, und zwar mit dem blauen Filter Jena BG 12, Dicke 1 mm, dessen Lichtdurchlässigkeit bei ungefähr 4000 Å am grössten ist. Die Schichtdicke betrug 20 mm. Hierbei ergab sich, dass KLEINMANNS Angabe über die Konstanz der Farbstärke nicht zutrifft. Die Extinktion stieg mit der Zeit, wenn auch nun wieder nicht so stark, um reproduzierbare Werte auszuschliessen, sofern die Ablesungen zu einem nach dem Reagenszusatz gleichen Zeitpunkt vorgenommen wurden. Auf Grund dieser wie der obengenannten KLEINMANNschen Erfahrungen wurden die Bestimmungen unter Beobachtung folgender Vorsichtsmassregeln ausgeführt: Probe- und Vergleichslösungen wurden betreffend Salz- und Säurekonzentrationen einander gleichgestellt. Zur Vermeidung eventuellen Temperatureinflusses wurde die Reaktion im Thermostat ausgeführt. Die Ablesungen wurden zu einem nach dem Reagenszusatz gleichen Zeitpunkt vorgenommen.

Die Probe wurde in einen 50 ml-Messkolben übergeführt, nötigenfalls Salz bzw. Säure zugesetzt und darauf der Inhalt auf etwa 45 ml verdünnt. Der Kolben wurde in einen Wasser-Thermostat von 20° verbracht, nach Temperaturausgleich 3 ml 0,5 m $K_4Fe(CN)_6$-Lösung zugesetzt, dann bis zur Marke verdünnt und umgeschüttelt. Die Ablesung geschah 5 min nach Reagenszusatz.

Die Mo-Standardlösung wurde mittels Verdünnens der auf S. 133 genannten Ammoniummolybdatlösung bereitet. Tab. 5 bringt einige Extinktionswerte bei verschiedenen MoO_3-Konzentrationen mit und ohne Zusatz von NH_4NO_3.

Tab. 5. *Beispiel für Kalibrierung des photoelektrischen Kolorimeters zur Molybdänbestimmung.*

Anm.	µMol Mo in 50 ml	Extinktion		
		aus der Galv.-Ablesung berechn.	für Blindwert korr.	korrigiert, je µMol Mo
[1]	0	0,0585	0,0000	—
[1]	1	0,1277	0,0692	0,0692
[1]	2	0,1984	0,1399	0,0700
[1]	4	0,3391	0,2806	0,0701
[1]	8	0,6198	0,5613	0,0702
[2]	0	0,0595	0,0000	—
[2]	1	0,1367	0,0772	0,0772
[2]	4	0,3747	0,3152	0,0788

[1] $mHNO_3 = 0{,}1$, $mNH_4NO_3 = 0$
[2] $mHNO_3 = 0{,}1$, $mNH_4NO_3 = 0{,}1$

Kap. 2. **Darstellung von Diammoniumhydrogenphosphat.**

Für die vorliegende Arbeit war eine Phosphatlösung zu postulieren, deren Konzentration mit einer Genauigkeit von mindestens $\pm$ 0,05 % bekannt war. Dabei waren Alkaliphosphat, Ammoniumphosphat oder Phosphorsäure vorzuziehen.

Eine analytische Bestimmung der Konzentration hat zur Voraussetzung, dass Methoden von zureichender Genauigkeit zu Gebote stehen. Die zuverlässigste Methode, Bestimmung als $Mg_2P_2O_7$, hat sich als unter bestimmten Bedingungen fähig erwiesen, konstante Werte zu geben, was auch mit unserer eigenen Erfahrung übereinstimmt. Für ein Auffinden dieser Bedingungen waren jedoch Ursubstanzen erforderlich, deren Zusammensetzung nur selten mit der für diesen Zweck wünschenswerten Genauigkeit bekannt war.

Ausgehend von reiner H_3PO_4, die durch Umkristallisierung zu erhalten ist, lassen sich aus ihr Lösungen bereiten, deren Gehalt mittels azidimetrischer Titration bestimmbar ist. Infolge der grossen Pufferkapazität der austitrierten Lösung sowie der Asymmetrie der Neutralisationskurve sind die auf diesem Wege erreichten Resultate jedoch nicht genau genug. Einige Versuche, die Gehalte solcher Lösungen durch Eindampfen und Glühen mit CaO oder MgO zu bestimmen, führten zu keinen guten Resultaten.

Es blieb also nichts anderes, als ein Phosphat von so gut definierter Zusammensetzung zu finden, dass Standardlösungen durch Einwägen bereitet werden konnten. Hierzu hat man zuweilen Ag_3PO_4 verwandt, wobei das Ag nachher als Sulfid oder Chlorid ausgefällt und auf diese Weise eine H_3PO_4-Lösung erhalten wurde. Infolge

des grossen Quotienten der Atomgewichte des Silbers und des Phosphors, der bei einer nicht völlig normalen Zusammensetzung zu störenden Fehlern führen kann, ist dieses Verfahren jedoch kaum zu empfehlen. Li_3PO_4 wäre in dieser Hinsicht günstig.

Das als Phosphatstandard oft verwandte KH_2PO_4 nach Sörensen weist folgende Nachteile auf: Wie bei den meisten sauren Salzen kann nur die Analyse entscheiden, ob die Zusammensetzung wirklich eine normale ist. Die gewöhnlich befolgte Kontrollmethode, KH_2PO_4 durch Glühen in KPO_3 überzuführen, kann nicht als zuverlässig angesehen werden: einerseits hat sie zur Voraussetzung, dass das zuvor bei 100° getrocknete Salz von nicht-konstitutivem Wasser frei ist, was durchaus nicht der Fall zu sein braucht, und andererseits kann ein Überschuss an H_3PO_4 beim Glühen ganz oder teilweise entweichen.

Dagegen lässt sich sowohl $NH_4H_2PO_4$ wie $(NH_4)_2HPO_4$ in gut definierter Zusammensetzung dadurch erhalten, dass der NH_3-Druck bei Temperaturen zwischen 100° und 125° geregelt wird. Auch lassen sich die Versuchsbedingungen dahin gestalten, dass nicht-konstitutives Wasser abgeht.

Der NH_3-Druck über den drei Ammoniumphosphaten bei Temperaturen von 100° und 125° erhellt aus Tab. 6, die einer Arbeit von Ross, Merz & Jacob (1929) entnommen ist.

Tab. 6. *NH_3-Druck über Ammoniumphosphaten bei 100° u. 125° nach* Ross, Merz & Jacob.

Ammonium-phosphat	NH_3-Druck, mm Hg, bei	
	100°	125°
$NH_4H_2PO_4$	0,00	0,05
$(NH_4)_2HPO_4$	5,0	30,0
$(NH_4)_3PO_4$	643	1177

$(NH_4)_3PO_4$ muss sich, wenn der NH_3-Druck bei 100° zwischen 643 und 5,0 mm Hg gehalten wird, zu $(NH_4)_2HPO_4$ umwandeln, während die Umwandlung des letzteren zu $NH_4H_2PO_4$ bei einem NH_3-Druck zwischen 5,0 und 0,00 mm Hg stattfindet.

Als Ausgangsmaterial wurde Mercks $(NH_4)_2HPO_4$ pro analysi benutzt, welches sich bei Prüfung des im Garantieschein angegebenen Gehaltes an Verunreinigungen als über Erwarten rein erwies. Bei Glühen von 1 g des Salzes im Platintiegel verblieb ein Rückstand von 0,3 mg, also 0,03 %. 250 ml frischdestilliertes 6 m NH_3 wurde mit 200 g 20 %iger $(NH_4)_2HPO_4$-Lösung versetzt. Feine Nadeln von $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ fielen aus. Nach Abkühlen auf 10° wurde der Niederschlag auf einer Glasnutsche abgesaugt und mit etwas Ammoniak gewaschen. Das Präparat wurde einige Wochen über

KOH im Exsikkator bei einem Druck von ungefähr 100 mm getrocknet, wobei die Kristalle in feines Pulver zerfielen. Die Ausbeute betrug 35—40 g. Das Präparat gab einen Glührückstand von $<0{,}01$ %.

Hierauf wurde das Präparat in einen 250 ml-Fraktionskolben verbracht und dieser mit einem mit Quecksilbervakuummeter versehenen Gummistopfen verschlossen. Das Ableitungsrohr war durch ein Hahnrohr mit einer gleichfalls mit $(NH_4)_3PO_4$ angefüllten U-Röhre verbunden, deren anderer Schenkel mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung stand. Der Fraktionskolben wurde nunmehr in kochendem Wasser erhitzt, die U-Röhre dagegen bei Zimmertemperatur belassen. Beim Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe sank der Druck im Fraktionskolben auf 15 mm, um im Laufe von zwei Stunden langsam auf 8 mm herunterzugehen. Durch Schliessen des Hahnes zwischen Kolben und U-Röhre wurde geprüft, ob der Druck im Kolben konstant war. Nachdem sich eine Druckveränderung innerhalb einer halben Stunde nicht nachweisen liess, wurde auf eine vollständige Umwandlung von $(NH_4)_3PO_4$ zu $(NH_4)_2HPO_4$ geschlossen. Da $(NH_4)_3PO_4$ bei Zimmertemperatur einen NH_3-Druck von ungefähr 25 mm aufweist[1], muss das in der U-Röhre befindliche Phosphat die gegen Ende des Versuches akut werdenden NH_3-Diffusionsverluste verhindert haben. Das solchermassen dargestellte $(NH_4)_2HPO_4$ wurde in verschlossenem Wägeglas in einem Exsikkator aufbewahrt, der eine Schale mit CaO zur Wasseraufnahme und eine andere mit $(NH_4)_2HPO_4$ zur Konstanterhaltung des NH_3-Druckes enthielt.

Zur Kontrolle der Zusammensetzung des Präparates wurde an kleineren Proben desselben Umwandlung zu $NH_4H_2PO_4$ vorgenommen. Die Proben wurden in Wägegläsern eingewogen und auf die Heizplatte eines Heraeus-Vakuumtrockenschrankes gestellt. 1 cm über dieser wurde eine flache Schale mit etwa 20 g $(NH_4)_2HPO_4$ der Merckschen Analysenware auf ein Dreieck placiert. Dieses Präparat, das sich teils infolge der etwas niedrigeren Temperatur und teils auf Grund seiner gröberen Struktur weit langsamer als die aus feinem Kristallpulver bestehende Probe zersetzte, diente dazu, den NH_3-Druck auch nach quantitativer Zersetzung der Probe auf einer bestimmten Höhe zu halten. Die Heizplatte wurde auf 110° erhitzt und der Apparat mittels einer Ölpumpe evakuiert, welche letztere mit dem Vakuumtrockenschrank durch eine genügend lange und enge Rohrleitung verbunden war, um den Druck nicht unter einige Zehntel-mm Hg sinken zu lassen.

Zwei Versuche mit Einwage von 1,5 g ergaben eine nach $2^1/_2$ Stdn. vollständige Zersetzung, da die Gewichtsveränderung nach weiterem dreistündigem Erhitzen $<0{,}1$ mg betrug. Die gefundenen

[1] Nach eigenen approximativen Versuchen.

$NH_4H_2PO_4$-Gehalte stellten sich auf 87,109 und 87,113 %, gegenüber berechneten 87,105 %. Ein späterhin hergestelltes Präparat ergab die Werte 87,094 und 87,101 %.

Teil II. Die Existenz eines Ammoniumdodekamolybdophosphats mit konstanter Zusammensetzung.

Kap. 3. Die Stabilität der Dodekamolybdophosphorsäure in Lösungen von variierender Wasserstoffionenaktivität.

Es ist seit langem und insbesondere durch die Untersuchungen Hundeshagens (1889) bekannt, dass das Ammoniummolybdophosphat bei hohen Säurekonzentrationen nicht quantitativ fällt, sofern nicht mit einem grossen Mo-Überschuss gearbeitet wird. Auf der anderen Seite löst sich der gelbe Niederschlag leicht und farblos in Ammoniak. Hundeshagen zeigte, dass bei Neutralisieren einer solchen Lösung mit HNO_3 die Wiederausfällung solange unvollständig bleibt, als nicht ein gewisser Säureüberschuss zugesetzt wird. Hieraus folgt, dass das Ammoniummolybdophosphat bei einer gewissen Wasserstoffionenaktivität ein Löslichkeitsminimum haben muss.

Krumholz (1933) untersuchte die Lichtextinktion bei etwa 4300 Å in durch Zersetzung von $BaMoO_4$ mit H_2SO_4 dargestellten und mit variierenden Mengen von H_3PO_4 versetzten Molybdänsäurelösungen. Die Extinktion erreichte beim Verhältnis $MoO_3 : H_3PO_4 = 12$ ihr Maximum; sie stieg mit zunehmender Temperatur. Bei Zusatz starker Säuren zu einer Lösung vom Verhältnis $MoO_3 : H_3PO_4 = 48$ ergab sich ein Farbmaximum in 0,1—0,2 n Säure, was auf eine hier wohl grösste Stabilität der Dodekamolybdophosphorsäure schliessen lässt.

Von analytischen Gesichtspunkten aus ist es von Interesse, ob dieses Stabilitätsmaximum mit dem Löslichkeitsminimum des Ammoniummolybdophosphats zusammenfällt. Ist dies der Fall, so lässt sich die Extinktion offenbar als ein Maßstab für die Konzentration der Dodekamolybdophosphorsäure betrachten und wäre somit innerhalb eines grösseren Gebietes zu untersuchen als es Krumholz bearbeitete, der nämlich nur vier im Intervall 0,05—0,5 n Säure liegende Punkte bestimmte. Dahingehende Versuche wurden unternommen und hierzu folgende Lösungen benutzt:

0,12 m Molybdatlösung. 14,52 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ (Merck, pro anal.)

wurden in Wasser auf 500 ml gelöst. Bei Bestimmung des Mo-Gehaltes des Salzes ergaben sich 99,84% des berechneten Wertes. *0,24 m Molybdatlösung.* 14,52 g $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ und 8,64 g MoO_3 wurden unter Erwärmen und Umschütteln auf 500 ml gelöst. *0,01 m* H_3PO_4 wurde durch Verdünnen von 1 m H_3PO_4 bereitet, die durch Titration auf Bromkresolgrün und mit einer KH_2PO_4-Lösung von geeigneter Konzentration als Vergleichslösung gestellt war.

10 ml von einer der beiden Molybdatlösungen wurden in einem 100 ml-Messkolben mit 10 ml der H_3PO_4-Lösung sowie mit variierenden Mengen HNO_3 versetzt. Hierauf wurde bis zur Marke verdünnt und die Temperatur der Lösungen im Wasserthermostat auf 20,0° ± 0,1° gebracht. Nach einer Stunde wurde die Extinktion in einem Pulfrich-Photometer mit Zeiss-Filter S 43, Filterschwerpunkt 4340 Å, gemessen. Das Photometer befand sich in einem Raum von 20,0° ± 0,5° Temperatur. Je Versuch wurden 4 Ablesungen vorgenommen.

Die Wasserstoffionenaktivität wurde mit einer Chinhydronelektrode, in einigen Fällen zur Kontrolle auch mit Glaselektrode gemessen. Als Vergleichselektrode diente eine gesättigte Kalomelelektrode. Die Berechnung der Wasserstoffionenaktivitäten fusst auf einem pH-Wert von 2,04 in 0,01 m HCl, 0,09 m KCl.

Tab. 7 und Fig. 2 bringen die gefundenen Resultate. Bei Säurekonzentrationen über 0,1—0,2 m wird an Stelle des pH-Wertes der negative Logarithmus der als $mHNO_3$—mNa berechneten stöchiometrischen HNO_3-Konzentration angegeben.

Im Gegensatz zu den von KRUMHOLZ gemachten Angaben liess sich in einem Intervall von 1—48 Stdn. nach dem Mischen kein Einfluss der Zeit auf die Extinktion beobachten. Nach K. fand eine langsame Zunahme der Extinktion nach dem Mischen der Reagenzien statt. Dies mag sich daraus erklären, dass K. von einer Lösung ausging, die aller Wahrscheinlichkeit nach Molybdänsäuren in schwer auflösbarer kolloidaler Form enthielt. In unserem Falle war die Extinktion unmittelbar nach dem Mischen deutlich grösser, sank aber schnell gegen ihren Endwert ab.

Bei einem Verhältnis von $MoO_3 : H_3PO_4 = 12$ in der Lösung wird die Extinktion bei pH = 5,5—5 messbar, steigt dann ziemlich schnell durch einen Inflexionspunkt, um alsdann langsamer zuzunehmen. Bei pH = 2,7—2,6 wird das Ansteigen ziemlich steil, bei pH = etwa 1,45 der Maximalpunkt erreicht. Die Extinktion nimmt dann durch einen Knickpunkt in 0,2 m Säure ab und wird in 1 m Säure unmessbar klein. Bei weiterer Zunahme der Säurekonzentration tritt eine schnelle Extinktionssteigerung in 9—10 m Säure ein.

Die Kurve für die doppelte Mo-Konzentration zeigt einen qualitativ ungefähr gleichen Verlauf. Die Extinktion ist in dem nach der sauren Seite hin verschobenen und bei einem pH-Wert von etwa 1,00 liegenden Maximum doppelt so gross wie im vorigen Falle, welches Verhältnis sich bei Saurerwerden der Lösung noch um ein be-

Tab. 7. *Extinktion bei ca. 4300 Å in phosphor-, molybdän- und salpetersäurehaltigen Lösungen.*

Volumen 100 ml. Schichtdicke 5 cm. Temp. 20°.

Zugesetzt HNO_3, mMol	$pHNO_3$, stöchiom. ber.	$mH_3PO_4 = 0{,}001$ $mMoO_3 = 0{,}012$		$mH_3PO_4 = 0{,}001$ $mMoO_3 = 0{,}024$	
		Ext.	pH	Ext.	pH
0	—	—	—	0,070	5,17
1	—	0,030	5,12	0,209	4,33
1,25	—	0,047	4,95	0,282	3,45
1,5	—	0,088	4,74	0,305	2,83
1,75	—	0,163	4,27	0,375	2,49
2	—	0,246	2,96	0,463	2,30
2,2	—	0,258	2,59	0,569	2,18
2,4	—	0,298	2,40	0,651	2,07
2,7	—	0,371	2,17	0,782	1,96
3	—	0,464	2,01	0,884	1,88
3,5	—	0,595	1,83	1,03	1,75
4	1,80	0,662	1,72	1,15	1,66
5	1.59	0,749	1,55	1,29	1,52
6	1,44	0,759	1,44	1,37	1,43
7	1,34	0,746	1,33	1,44	1,32
8	1,25	0,714	1,26	1,50	1,25
9	1,18	0,670	1,19	1,52	1,19
10	1,12	0,628	—	1,55	1,15
12	1,02	0,548	—	1,58	1,05
14	0,94	0,493	—	1,60	1,01
16	0,87	0,438	—	1,58	—
18	0,81	0,393	—	1,54	—
20	0,75	0,357	—	1,48	—
25	0,65	0,302	—	1,34	—
30	0,56	0,279	—	1,20	—
40	0,43	0,237	—	0,955	—
50	0,32	0,186	—	0,776	—
60	0,24	0,136	—	0,643	—
70	0,17	0,085	—	0,506	—
85	0,08	0,021	—	0,341	—
100	0,01	0,005	—	0,200	—
125	− 0,09	—	—	0,064	—
150	− 0,17	0,000	—	0,024	—
250	− 0,39	—	—	0,014	—
400	− 0,60	—	—	0,009	—
700	− 0,84	—	—	0,011	—
800	− 0,90	—	—	0,098	—
900	− 0,95	0,023	—	0,388	—
1000	− 1,00	0,116	—	0,687	—

trächtliches steigert. Die Extinktion wird hier nicht unmessbar klein und fängt in 7—8 n Säure wiederum schnell zu steigen an.

Gesetzt, dass nun die Extinktion als ein Maßstab für die Konzentration der Dodekamolybdophosphorsäure zu betrachten ist, so lassen sich aus den gefundenen Ergebnissen folgende für die Analyse wichtige Schlüsse ziehen:

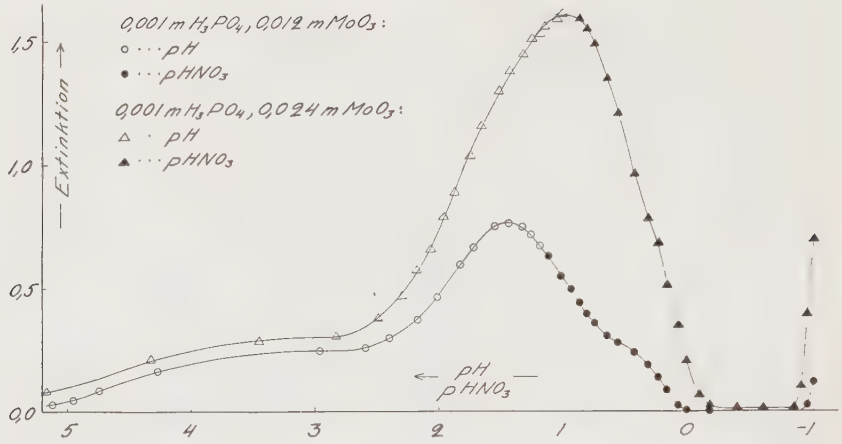


Fig. 2. *Die Extinktion der Molybdophosphorsäurelösungen als Funktion von pH und $pHNO_3$.*

1. Das Ammoniumdodekamolybdophosphat hat ein Löslichkeitsminimum, das ungefähr bei pH — 1,45 liegt und unter im übrigen unveränderten Umständen bei Mo-Überschuss nach der sauren Seite hin verschoben wird.

2. Sein Löslichkeitsmaximum ist im Intervall von 2—7 m HNO_3 zu suchen.

3. Ein Mo-Überschuss vermindert insbesondere auf der sauren Seite des Extinktionsmaximums stark die Löslichkeit des Molybdophosphats.

4. Aus der Angabe von KRUMHOLZ, nach der die Extinktion mit der Temperatur steigt, folgt schliesslich, dass die Löslichkeit des Molybdophosphats bei steigender Temperatur abnehmen muss.

All diese Schlussfolgerungen bestätigten sich in späteren Versuchen. Dagegen zeigte sich, dass die Löslichkeit des Ammoniumdodekamolybdophosphates im pH-Intervall von 2—5 eine viel grössere war, als es die Extinktion in diesem Intervall im Hinblick auf eine ebenso grosse Extinktion auf der sauren Seite des Maximums vermuten lassen konnte. Dies wird kaum anders zu erklären sein, als dass die Extinktion im pH-Intervall 2—5 von einer anderen Molybdophosphorsäure herrührt, die lösliche NH_4-Salze gibt. Es muss daher auch unmöglich sein, Molybdän mit einem H_3PO_4-Überschuss quantitativ auszufällen. Wie später zu zeigen sein wird, fällt H_3PO_4 in der Tat nicht quantitativ, wenn sie mit MoO_3 im Verhältnis 1 : 12 vorliegt. Nimmt nun die H_3PO_4-Menge zu, so verschiebt sich das Gleichgewicht dahin, dass die Konzentration der Dodekamolybdophosphorsäure abnimmt und das Molybdän noch unvollständiger ausfällt. Dies wird durch Versuche bestätigt, die in Kap. 6 zu beschreiben sein werden.

Es ist in diesem Zusammenhang von Interesse, die Resultate der von JANDER u. Mitarb. angestellten Untersuchungen über das Molekulargewicht der Molybdänsäure als einer Funktion der Wasserstoffionenkonzentration zu betrachten. JANDER, zusammen mit JAHR & HEUKESHOVEN (1930) und WITZMANN (1933), führte diese Untersuchungen in der Hauptsache durch Bestimmung des Diffusionskoeffizienten aus. JANDER & JAHR (1935) gaben eine Zusammenfassung der Versuche, die sich folgendermassen resümieren lässt:

Anzahl Molybdänatome im Molekül:	*pH-Intervall, in dem die Verb. hauptsächl. existiert:*
1	über 7
6	5 —1,75
12	1,5—1
24	ca. 0,9

Bei etwa pH = 0,9 liegt der isoelektrische Punkt der Molybdänsäure. Bei höheren Wasserstoffionenkonzentrationen nimmt das Molekulargewicht ab, und positive Molybdänylionen treten auf.

Der Existenzbereich der Dodekamolybdänsäure deckt sich mit dem Extinktionsmaximum der Dodekamolybdophosphorsäure. Es liegt daher die Vermutung nahe, die erstere Säure bilde das Aufbaumaterial für die letztere. JANDER & WITZMANN zeigten indes durch Diffusionsversuche mit Lösungen, die eine gleiche Molarität an Na_2MoO_4 und Na_2HPO_4 besassen und bis zu verschiedenen Wasserstoffionenkonzentrationen mit $HClO_4$ versetzt waren, dass hier der Diffusionskoeffizient innerhalb des pH-Intervalles von 5—1 konstant und dem der Hexamolybdänsäure gleich gross ist. Es ist daher anzunehmen, dass die Molybdänsäure grösstenteils als Hexamolybdänsäure und Hexamolybdophosphorsäure vorliegt. Gegen die hieraus von JANDER & WITZMANN gezogene Schlussfolgerung, diese Säuren bildeten das Aufbaumaterial für die anderen Molybdophosphorsäuren, macht ROSENHEIM (1934) mit Recht geltend, dass sich bei dem grossen von JANDER & WITZMANN verwandten H_3PO_4-Überschuss das Gleichgewicht notwendig zur Bildung von Hexamolybdophosphorsäuren hin verschieben muss.

Die in 7—10 m HNO_3 auftretende Extinktion muss gleichfalls von der Dodekamolybdophosphorsäure herrühren: wie KITAJIMA (1931) zeigte und auch eigene Versuche bestätigten, vermindert sich hier die Löslichkeit des Molybdophosphates. Dies dürfte darauf beruhen, dass hier nicht mehr das Wasser, sondern die Salpetersäure als Lösungsmittel zu betrachten ist.

Kap. 4. Bedingungen für die Erzielung des Verhältnisses Mo : P = 12 in Ammoniummolybdophosphat bei Fällung in Abwesenheit von Fremdstoffen.

Bezüglich der Zusammensetzung des Ammoniummolybdophosphats liegt eine Fülle von einander zum Teil widersprechenden Angaben vor. So werden im geschichtlichen Abschnitt einer Untersuchung von JOHANN (1921) 14 Arbeiten referiert, nach deren Angaben das Verhältnis $MoO_3 : P_2O_5$ im Molybdophosphat zwischen 21,85 und 28,48 schwankt. Im übrigen sei auf die am Ende der Einleitung genannten Literaturübersichten verwiesen.

Die ausführlichste und exakteste Arbeit über diese Frage ist die von JÖRGENSEN (1905, 1907). Letzterer kommt zu dem Ergebnis, dass sich die Zusammensetzung des Molybdophosphats je nach den Versuchsbedingungen zwischen Mo : P = 11,84 und Mo : P = 12,15 bewegt. Somit gibt es also auch ein Molybdophosphat vom Verhältnis Mo : P = 12, welche Zusammensetzung sich nun aber nicht dahin kennzeichnet, in einem gewissen *Intervall* der Versuchsbedingungen, sondern nur in einem gewissen *Punkt* derselben erhalten werden zu können. Weiter ist nach J. die Zusammensetzung dermassen von den Versuchsbedingungen abhängig, dass unter gleichen Bedingungen wiederholte Versuche keine grössere Genauigkeit als 1 : 100 erwarten lassen. Leider hat JÖRGENSEN zum Teil mit unreinen Reagenzien gearbeitet, weshalb sich nicht alle der von ihm gezogenen Schlussfolgerungen ohne weiteres als gemeingültig ansprechen lassen. Späterhin schreibt JÖRGENSEN (1936) im Anschluss an eine Prüfung einiger neuerer Methoden zur direkten Bestimmung von H_3PO_4 als Molybdophosphat: „Meiner Auffassung nach haben diese Untersuchungen, Erläuterungen und Überlegungen dargetan, dass eine Verallgemeinerung der direkten Molybdänmethode nicht möglich ist, ehe die Gesetze aufgeklärt sind, nach welchen sich bei der Fällung des Ammoniumphosphormolybdats das Verhältnis P : Mo verschiebt. Bis dahin darf dieser Methode höchstens in Einzelfällen eine grössere Genauigkeit als 1 : 100 beigemessen werden, was ja auch in vielen Fällen, jedoch nur ausnahmsweise bei den Analysen der Handelsphosphate, genügt."

Die Dinge komplizieren sich fernerhin noch dadurch, dass die für Messung der gelben Niederschlagsmenge verwandten Methoden nicht immer korrekt waren. Zahlreiche Arbeiten haben diese Methoden zum Gegenstand gehabt; aber solange die Zusammensetzung des Niederschlages nicht konstant ist, leuchtet es ohne weiteres ein, das solche Arbeiten bestenfalls nur die Analyse vereinfachen, nicht aber exakter gestalten können. Die in diesem Kapitel beschriebenen Versuche gehen darauf aus, die Bedingungen für die Erzielung eines Verhältnisses Mo : P = 12 im Molybdophosphat bei dessen quantitativer Ausfällung zu finden.

Eine konstante Menge H_3PO_4 wurde unter Variation der Versuchsbedingungen ausgefällt, die Mo-Menge des Niederschlags bestimmt und die Vollständigkeit der Fällung kontrolliert. Hierdurch hat sich das in Rede stehende Verhältnis berechnen lassen.

Bei der Vorarbeit zu diesen Untersuchungen hat Verf. teils die in Kap. 3 gezogenen Schlussfolgerungen ins Auge gefasst, teils auch frühere, vor allem in der bereits erwähnten Arbeit Hundeshagens gemachte Erfahrungen bezüglich der Bestimmung von H_3PO_4 als Ammoniummolybdophosphat verwertet. Diese Erfahrungen lassen sich folgendermassen zusammenfassen: Die Ammoniumnitratkonzentration muss mindestens 0,5 %, möglichst das 10fache hiervon betragen; mMo muss mit $mHNO_3$ gesteigert werden; die Fällung wird durch Wärme und Umrühren beschleunigt; als Waschflüssigkeit empfiehlt sich eine salpetersaure NH_4NO_3-Lösung.

Folgende *Lösungen* kamen bei den Versuchen zur Anwendung:

Die *Standardphosphatlösung* wurde aus 0,02 Mol $(NH_4)_2HPO_4$ (2,6398 g in der Luft), 0,02 Mol NH_4NO_3 und 0,14 Mol HNO_3 bereitet, die auf 1 l gelöst wurden. NH_4NO_3 wurde zugesetzt, um der Lösung die für Bildung von $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ notwendige Menge NH_4 zu verschaffen, wodurch sich die folgenden Konzentrationsberechnungen vereinfachten; und HNO_3 wurde zugesetzt, damit die Lösung nicht die Glaswände der Vorratsflasche angriffe. Die Lösung wurde in einer Stöpselflasche aufbewahrt und die über den Stöpsel gestülpte aufgeschliffene Kappe am Schliff eingefettet, um durch Verdampfen aufkommende Konzentrationsveränderungen zu verhindern.

Zu sämtlichen in diesem Kapitel beschriebenen Versuchen wurden 25 ml dieser Phosphatlösung genommen, was 0,5 mMol H_3PO_4 entspricht. Nach vollständiger Ausfällung der letzteren als $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ bleiben von der Phosphatlösung 4 mMol freie HNO_3 übrig, was bei Berechnung der in der Mutterlauge erhaltenen Konzentration dieser Säure berücksichtigt wurde.

In früheren Arbeiten verwandte man in der Regel salpetersaure Molybdänlösungen — von Ausnahmen wie z. B. Woy (1897) abgesehen, der eine Lösung von Ammonium„para"molybdat benutzt. Der Hauptvorteil einer sauren Lösung besteht natürlich darin, dass man mit der Abwesenheit von H_3PO_4 sicher rechnen kann. Andererseits aber hat sie den Nachteil fehlender Haltbarkeit: recht bald bilden sich an den Wänden der Vorratsflasche gelbweisse Krusten von Molybdänsäure oder Polymolybdaten, wodurch sich mMo verringert. Neutrale Molybdatlösungen sind selbst bei hohen Konzentrationen bedeutend haltbarer, und bei einer Kontrolle ihres H_3PO_4-Gehaltes scheint nichts gegen ihre Anwendung zu sprechen. Die in dieser Arbeit verwandte *Ammoniummolybdatlösung* wurde aus $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ mit Qualitätsbezeichnung „Merck Erg B 5" bereitet. $^1/_7$ Mol des Salzes (176,6 g) und $^1/_7$ Mol NH_3 wurden auf

1 Liter gelöst, die Lösung filtriert und darauf ihre Zusammensetzung durch Analyse kontrolliert. Hiernach wurde die Konzentration so eingestellt, dass mMo $=$ mNH_3 $=$ 1,000 war. Der pH-Wert der Lösung wurde mit Indikatorpapier bestimmt und stellte sich auf etwa 6. Dass die Lösung von H_3PO_4 genügend frei war, ging daraus hervor, dass bei anschliessend ausgeführten H_3PO_4-Bestimmungen trotz eines Variierens der zugesetzten Mo-Menge zwischen 7—38 mMol richtige Werte erhalten werden konnten. Auch zeigte sich kein gelber Niederschlag, nachdem die Lösung mit HNO_3 angesäuert, mit NH_4NO_3 versetzt und längere Zeit auf 50° erwärmt worden war.

Im Bedarfsfalle wurde die Ammoniummolybdatlösung entsprechend verdünnt. Die Lösung ist nur begrenzt haltbar, da sich nach einigen Monaten ein kleiner weisser, kristallinischer, loser Bodenkörper bildet. In Lösungen von mMo $=$ 0,5 oder darunter war auch noch nach 2 Jahren kein solcher Satz entstanden.

Die *NH_4NO_3-Lösung*, 5 m und 10 m, wurde aus Mercks NH_4NO_3 pro analysi bereitet.

Die *HNO_3-Lösung*, 1 m, 5 m, 10 m und 14—16 m (konz. Säure), wurde durch Titration kontrolliert. Sowohl HNO_3 wie auch NH_4NO_3 wurden nach Rosin auf Reinheit geprüft.

Die *Waschflüssigkeit* bestand aus 0,25 m NH_4NO_3, 0,04 m HNO_3. Ihr pH-Wert beträgt ca. 1,5 und liegt also beim Extinktionsmaximum der Dodekamolybdophosphorsäure.

Über die *Ausführungstechnik der Versuche* sei folgendes erwähnt: Als Fällungsgefässe dienten 200 ml-Bechergläser von hoher Form. Das Volumen der für Fällung bestimmten Lösung wurde so gross bemessen, dass das Endvolumen nach Ausführung der Fällung durch Zusatz von Molybdatlösung in allen Fällen 100 ml betrug. Die Konzentration der Molybdatlösung wurde dahin veranschlagt, dass in keinem Fall weniger als 20 ml zur Anwendung zu gelangen brauchten.

Die Versuche bei 20° kamen in einem Raum von 20,0° $\pm$ 0,5° zur Ausführung. Analysenlösung und Reagens waren gleichfalls von dieser Temperatur, während sich bei ihrer Mischung infolge der Neutralisations- und Verdünnungswärme eine über die beabsichtigte etwas hinausgehende Temperatur einstellte. Die Molybdatlösung wurde im Laufe von 5—10 sek aus einer Pipette zugesetzt. Während dieses Zeitraums und weiterhin einer Stunde wurde die Lösung mittels eines von einem Synchronmotor getriebenen Rührers umgerührt, und zwar unter grösstmöglicher, jedoch nicht zu einem Verspritzen führenden Geschwindigkeit. Hierauf wurde filtriert.

Die Versuche bei 50° und 80° wurden in Bechergläsern ausgeführt, die in einen Wasserthermostat eingetaucht waren. Die Variation der Thermostat-Temperatur betrug im ersteren Falle $\pm$ 0,1°, im letzteren $\pm$ 2°. Nachdem die Lösung die gewünschte Temperatur angenommen hatte, wurde das auf Zimmertemperatur stehende Rea-

gens aus einer Pipette zugesetzt. Gleichzeitig wurde mit einem Glasstab umgerührt und hiermit bis zur Bildung des Niederschlags sowie noch 1 min über diese hinaus fortgesetzt. Der Becher wurde mit einem Uhrglas bedeckt und unter Nichtanrühren seines Inhalts im Thermostat belassen. Bei 50° wurde nach 1 Stde., bei 80° nach 15 min filtriert.

Bei Fällung unter Sieden wurden die Bechergläser auf einer zwecks Vermeidung von Überhitzung der Becherwände durchlochten Asbestplatte erhitzt und das Reagens so schnell wie möglich, jedoch ohne Abbruch des Siedens, zugesetzt. Nach weiterem $^1/_2$minutigem Sieden und Umrühren wurden die Becher von der Flamme abgesetzt und 10 min lang vor der Filtration stehengelassen.

Zur Filtration dienten Porzellanfilterstäbchen, Porosität 2, von der Staatl. Porzellan-Manufaktur Berlin. Hierdurch liess sich das Waschen bequem mit ziemlich geringen Flüssigkeitsmengen durchführen, wobei hier auch mechanische Verluste an Niederschlag nicht zu befürchten waren. Der Niederschlag wurde 4—5mal mit der angesäuerten NH_4NO_3-Lösung gewaschen. Filtrat und Waschflüssigkeit wurden in einem Filtrierkolben aufgefangen und zur Prüfung der Vollständigkeit der Ausfällung vorläufig beiseitegestellt.

Der Niederschlag wurde darauf in 0,5 m NH_3 gelöst, welches in umgekehrter Richtung durch das Filterstäbchen in das den Niederschlag enthaltende Becherglas hinuntergepumpt worden war. Ein die NH_3-Lösung enthaltender 1 l-Filtrierkolben war mit Gummistopfen und einer durch diesen auf den Kolbenboden führenden doppelt umgebogenen Glasröhre versehen. Ein Gummischlauch verband das andere Ende der Glasröhre mit dem Filterstäbchen. Das Seitenrohr des Filtrierkolbens war durch einen Dreiweghahn mit einer Fahrradpumpe mit Ventil verbunden. Mittels dieser Anordnung liess sich das Ammoniak durch das Filterstäbchen pressen, welches gleichzeitig mit einer Spritzflasche abgespült wurde. Durch Öffnen des Dreiweghahns wurde das Waschen abgebrochen und danach laut Kap. 1 das Molybdän in der Lösung bestimmt.

Zur Prüfung der Vollständigkeit der Ausfällung wurde das Filtrat teilweise mit NH_3 neutralisiert und gegebenenfalls Molybdatlösung zugesetzt, so dass sich die günstigsten Bedingungen für Erhaltung eines Niederschlags ergaben. Die Lösung wurde auf etwa 50° erwärmt und dann einen Tag lang bei Zimmertemperatur stehengelassen. Kontrollversuche zeigten, dass sich hierbei 0,3 μMol H_3PO_4 nachweisen liessen. In einigen Fällen wurde diese Methode überdies noch folgendermassen kontrolliert: die Lösung wurde mit etwa 0,3 mMol $AlCl_3$ versetzt, das Aluminiumhydroxyd ausgefällt, durch Umfällen gereinigt und sein H_3PO_4-Gehalt darauf kolorimetrisch mit Molybdänblaureagens nach Zinzadze (1935) bestimmt. Wie Versuche zeigten, liessen sich auf diese Weise 0,25 μMol H_3PO_4

Tab. 8. *Fällung von 0,5000 mMol H_3PO_4 bei 20°.*
$mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Vol. 100 ml, Umrühren 1 Stde.

mMo	$mHNO_3$	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	pH im Filtrat
0,001	0,000	172	− 97	+	2,28
»	0,005	2503	− 58	+	2,19
»	0,01	4850	− 19	+	2,01
»	0,02	5839	− 2,7	+	1,76
»	0,04	5983	− 0,28	+	1,47
»	0,07	5991	− 0,15	+	1,24
»	0,1	5982	− 0,30	+	1,08
»	0,2	5928	− 1,2	+	0,79
»	0,4	5778	− 3,7	+	0,50
0,006	0,1	6090	1,5	—	
»	0,2	6007	0,12	—	
»	0,4	5998	− 0,03	+	
»	0,8	5653	− 5,8	+	
0,02	0,2	6087	1,5	—	
»	0,4	6009	0,15	—	
»	0,8	5995	− 0,08	+	
»	1,6	5053	− 16	+	
0,04	0,4	6032	0,53	—	
»	0,8	6001	0,02	—	
»	1,6	5953	− 0,78	+	
0,08	0,8	6013	0,22	—	
»	1,6	6007	0,12	—	
»	2,0	6002	0,03	—	
»	2,4	5977	− 0,38	+	
»	3,2	5394	− 10	+	
0,16	0,8	6034	0,57	—	
»	1,6	6015	0,25	—	
»	2,3	6009	0,15	—	
»	2,6	6006	0,10	—	
»	2,9	6002	0,03	—	
»	3,2	5998	− 0,03	—	
»	3,5	5989	− 0,18	+	
»	3,8	5985	− 0,25	+	
»	4,1	5967	− 0,55	+	
»	4,8	5891	− 1,8	+	
0,24	2,4	6029	0,48	—	
»	3,2	6018	0,30	—	
»	4,0	6002	0,03	—	
»	4,8	5990	− 0,17	+	
»	6,4	5989	− 0,18	+	
0,32	0,8	6072	1,2	—	
»	1,6	6038	0,63	—	
»	3,2	6026	0,43	—	
»	4,8	6013	0,22	—	
»	6,4	6010	0,17	—	

mit einem Fehler von — 20 % und 1 µMol H_3PO_4 mit einem solchen von — 10 % bestimmen.

Wie bereits erwähnt, wurden sämtliche Versuche mit einer H_3PO_4-

Tab. 9. *Fällung von 0,5000 mMol H_3PO_4 bei 50°.*
$mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Vol. 100 ml, Zeit 1 Stde.

mMo	$mHNO_3$	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	pH im Filtrat
0,001	0,000	4035	−33	+	2,44
»	0,005	5024	−16	+	2,24
»	0,01	5551	− 7,5	+	2,04
»	0,02	5954	− 0,77	+	1,76
»	0,04	6002	0,03	—	1,51
»	0,07	5994	− 0,10	+	1,29
»	0,1	5993	− 0,12	+	1,09
»	0,2	5941	− 0,98	+	0,78
»	0,4	5809	− 3,2	+	0,52
0,005	0,2	6028	0,47	—	
»	0,4	5994	− 0,10	+	
»	0,6	5922	− 1,3	+	
0,02	0,2	6178	3,0	—	
»	0,4	6043	0,72	—	
»	0,6	6011	0,18	—	
»	0,8	6000	0,00	—	
»	1,0	6000	0,00	—	
»	1,2	5979	− 0,35	+	
»	1,4	5824	− 2,9	+	
0,04	0,8	6017	0,28	—	
»	1,0	6011	0,18	—	
»	1,2	6002	0,03	—	
»	1,4	6002	0,03	—	
»	1,6	5999	− 0,02	—	
»	1,8	5974	− 0,43	+	
»	2,0	5935	− 1,1	+	
0,08	0,4	6183	3,1	—	
»	0,8	6057	0,95	—	
»	1,2	6015	0,25	—	
»	1,6	6005	0,08	—	
»	2,0	6001	0,02	—	
»	2,4	5998	− 0,03	+	
»	2,8	5991	− 0,15	+	
»	3,2	5847	− 2,6	+	
»	3,6	5669	− 5,5	+	
»	6,4	5359	−11	+	
»	8,0	5903	− 1,6	+	
0,12	0,8	6089	1,5	—	
»	1,6	6022	0,37	—	
»	2,0	6010	0,17	—	
»	2,4	6002	0,03	—	
»	2,8	6001	0,02	—	
»	3,6	5989	− 0,18	+	
»	4,4	5977	− 0,38	+	
»	5,4	5986	− 0,23	+	
»	6,4	5987	− 0,22	+	
»	8,0	6013	0,22	—	
0,16	0,8	6117	2,0	—	
»	1,6	6020	0,33	—	
»	2,4	6015	0,25	—	

Forts. Tab. 9.

mMo	$mHNO_3$	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	pH im Filtrat
0,16	3,2	6002	0,03	—	
»	4,0	6002	0,03	—	
»	4,8	5998	— 0,03	—	
»	5,6	6002	0,03	—	
»	6,4	6002	0,03	—	
»	8,0	6009	0,15	—	
0,20	0,8	[1])	—	—	
»	1,6	6030	0,50	—	
»	2,4	6020	0,33	—	
»	3,2	6014	0,23	—	
»	4,0	6011	0,18	—	
»	5,2	6005	0,08	—	
»	6,4	6013	0,22	—	
»	8,0	6015	0,25	—	
0,24	0,8	[1])	—	—	
»	1,6	6037	0,62	—	
»	2,4	6028	0,47	—	
»	3,2	6017	0,28	—	
»	4,0	6017	0,28	—	
»	4,8	6015	0,25	—	
»	6,4	6015	0,25	—	
»	8,0	6024	0,40	—	
0,32	0,8	[1])	—	—	
»	1,6	6061	1,0	—	
»	3,2	6029	0,48	—	
»	4,8	6030	0,50	—	
»	6,4	6034	0,57	—	
»	8,0	6040	0,67	—	

[1]) Niederschlagsbildung von Ammoniumpolymolybdaten.

Menge von 0,5 mMol ausgeführt. Diese Dosierung wurde gewählt, da sie eine leicht zu behandelnde Niederschlagsmenge ergab, deren Mo-Menge mit genügender Genauigkeit bestimmbar war. Vorversuche zeigten, dass $mNH_4NO_3 - 0{,}4$ am zweckmässigsten war, weshalb diese Konzentration bei den meisten Versuchen zur Anwendung kam.

Die Konzentrationsangaben der Tabellen beziehen sich sämtlich auf die am Ende des Versuchs vorhandene Lösung. Daher wurden bei Dosierung der Reagenzien die Konzentrationsveränderungen in Rechnung gestellt, welche die Bildung des Niederschlages $(NH_4)_3 PMo_{12}O_{40}$ herbeiführte. Sollten z. B. bei Fällung von 0,5 mMol H_3PO_4 in einem Volumen von 100 ml die Schlusskonzentrationen 0,6 m HNO_3, 0,02 m Mo und 0,4 m NH_4NO_3 betragen, so war die Dosierung:

25 ml Phosphatlösung — 0,5 mMol $(NH_4)_3PO_4$ + 4 mMol HNO_3
20 ml 0,4 m Molybdatlösung = 8 mMol Mo + 8 mMol NH_3

Tab. 10. *Fällung von 0,5000 mMol H_3PO_4 bei 80°.*
$mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Vol. 100 ml, Zeit 15 min.

mMo	$mHNO_3$	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat
0,04	0,8	6047	0,78	—
»	1,2	6003	0,05	—
»	1,6	5994	−0,10	+
»	2,0	5992	−0,13	+
»	2,4	5971	−0,48	+
»	2,8	5923	−1,3	+
0,08	0,8	6149	2,5	—
»	1,6	6019	0,32	—
»	2,0	6007	0,12	—
»	2,4	6004	0,07	—
»	2,8	6004	0,07	—
»	3,2	5999	−0,02	+
»	4,0	5992	−0,13	+
»	4,8	5990	−0,17	+
»	6,4	5996	−0,07	+
»	8,0	6002	0,03	—
0,12	2,0	6019	0,32	—
»	2,4	6011	0,18	—
»	2,8	6006	0,10	—
»	3,6	6002	0,03	—
»	4,4	5999	−0,02	—
»	5,4	6003	0,05	—
»	8,0	6012	0,20	—
0,16	2,0	6031	0,52	—
»	3,2	6013	0,22	—
»	4,0	6012	0,20	—
»	4,8	6009	0,15	—
»	6,4	6014	0,23	—
»	8,0	6017	0,28	—

40—8=32 mMol NH_4NO_3=6,4 ml 5 m NH_4NO_3-Lösung
60—4+8=64 mMol HNO_3=12,8 ml 5 m HNO_3-Lösung
36 ml Wasser.

In dem Masse wie die Ausfällung unvollständig ist oder nicht nach dem Schema $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ verläuft, ist diese Berechnungsweise mit Fehlern behaftet, die hier jedoch vernachlässigt werden können.

Bei Messung der Phosphatlösung wurden Pipetten von präzis 25 ml Volumen nicht verwandt, die in den Tabellen gebrachten Resultate aber der Übersichtlichkeit halber auf 0,5000 mMol H_3PO_4 umgerechnet.

A. Variation von mMo und $mHNO_3$ bei verschiedenen Temperaturen.

Nach JÖRGENSEN (1907) steigt der Mo-Gehalt des Molybdophosphats mit mMo sowie mit der Temperatur und nimmt bei zunehmender $mHNO_3$ ab, was auch von anderen Verff. bestätigt wird.

Tab. 11. *Fällung von 0,5000 mMol H_3PO_4 beim Sieden.*
$mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Vol. 100 ml, Zeit 10 min.

mMo	$mHNO_3$	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat
0,04	0,8	6049	0,82	—
»	1,0	6010	0,18	—
»	1,2	5994	−0,10	+
»	1,4	5992	−0,13	+
»	1,6	5994	−0,10	+
»	3,2	5969	−0,52	+
0,08	2,0	6003	0,05	—
»	2,4	6003	0,05	—
»	2,8	5992	−0,13	+
»	3,2	5992	−0,13	+
»	4,0	5988	−0,20	+
»	4,8	5991	−0,15	+
0,12	2,0	6018	0,30	—
»	2,4	6018	0,30	—
»	2,8	6015	0,25	—
»	3,6	6006	0,10	—
»	4,4	6002	0,03	—
»	5,4	5999	−0,02	+

Dabei ist jedoch zu bemerken, dass man im allgemeinen nicht mMo, sondern vielmehr die Menge der Mo-Lösung variierte, was sowohl eine Variation von mMo wie auch eine solche von mNH_4NO_3, $mHNO_3$ und vom Volumen zur Folge hatte. Auch hat man in der Regel die Mo-Menge des Niederschlages nicht wirklich bestimmt, son-

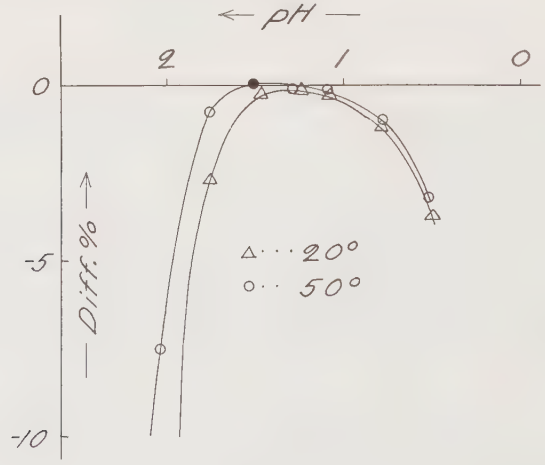


Fig. 3. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat bei mMo* = 0,001. Die Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von pH. Vollschwarze Figuren: Quantitative Ausfällung.

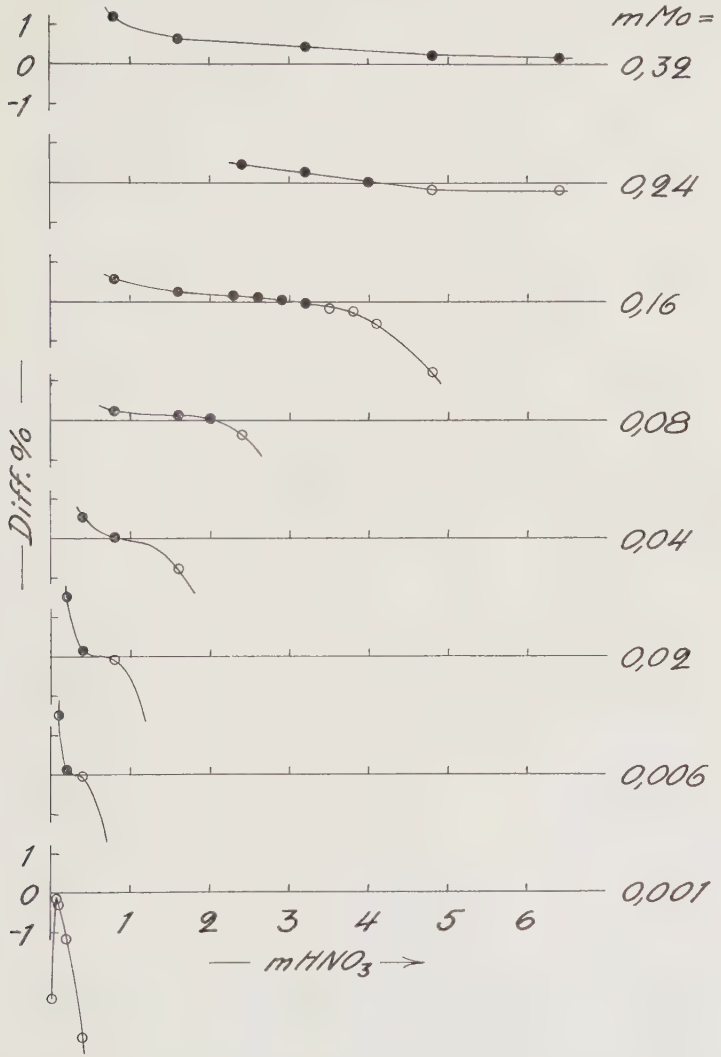


Fig. 4. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat bei 20°.* Die Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von $mHNO_3$. Volle Punkte: Quantitative Ausfällung.

dern der gestiegene Mo-Gehalt ergab sich hier als Schlussfolgerung aus der vermehrten Ausbeute der resultierenden Bestimmungsform.

Tab. 8—11 und Fig. 3—7 bringen die Versuchsresultate. Ein Niederschlag von 0,5 mMol H_3PO_4 soll beim Verhältnis Mo : P 12 6 mMol Mo enthalten. Die prozentuale Abweichung von diesem Wert

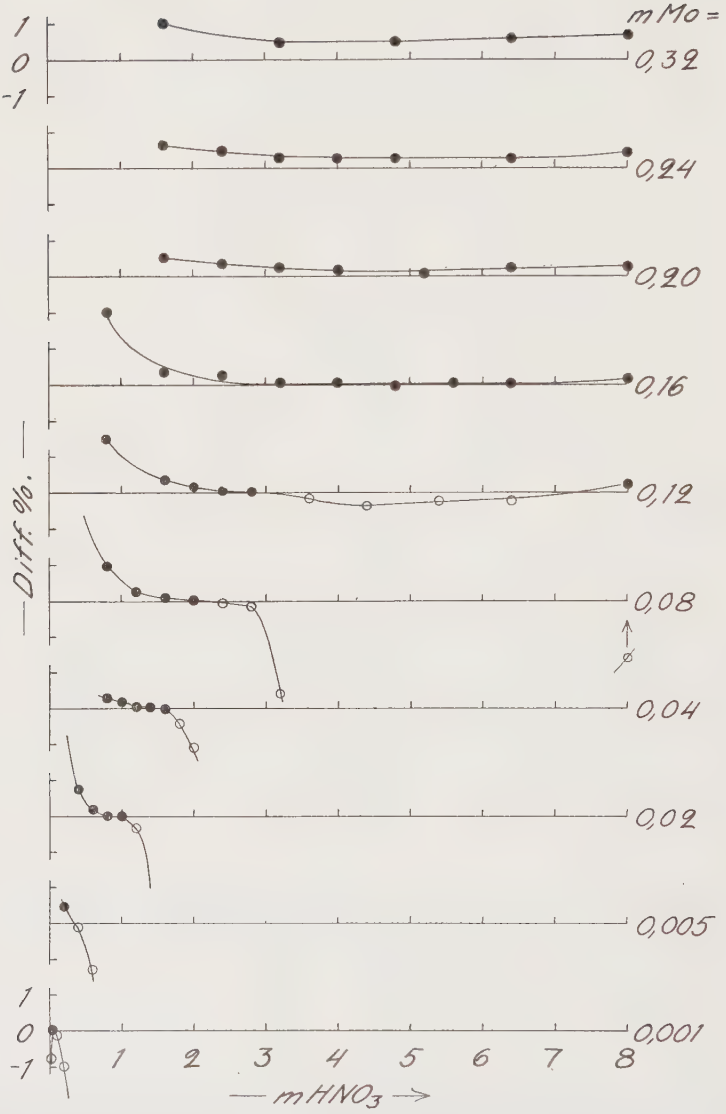


Fig. 5. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat bei 50°.* Die Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von $mHNO_3$. Volle Punkte: Quantitative Ausfällung.

ist in den Figuren als Funktion von $mHNO_3$ oder von pH dargestellt, wodurch sich Ausbeutekurven ergaben.

Bei 20° fällt das Molybdophosphat sehr langsam aus. Wird das Reagens unter vorsichtigem Umrühren mit einem Glasstab zugesetzt, der die Wände des Becherglases unberührt lässt, so kann die Lösung

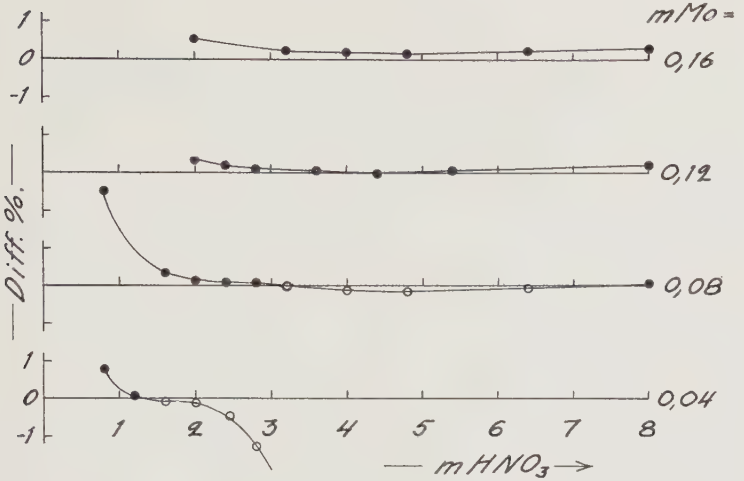


Fig. 6. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat bei* 80°. Die Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von $mHNO_3$. Volle Punkte: Quantitative Ausfällung.

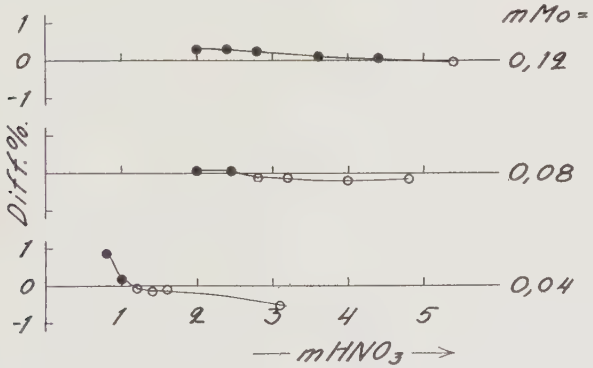


Fig. 7. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat beim Sieden.* Die Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von $mHNO_3$. Volle Punkte: Quantitative Ausfällung.

einen Tag lang ohne vollständige Ausfällung stehen. Werden dagegen die Becherwände während des Umrührens gerieben, so kann die Ausfällung bei derselben Lösung schon nach 1 Stde. vollständig sein. Da nun dieser letztere Niederschlag feinkörnig und zuweilen schwer filtrierbar ist, wurden Niederschlag und Lösung durch das oben (S. 134) beschriebene, zeitlich längere Umrührverfahren in einen intimeren Kontakt gebracht, wodurch sich ein leicht filtrierbarer Niederschlag von gleichmässiger Korngrösse ergab.

Bei 50° bildet sich der Niederschlag, sobald das ganze Reagens zugesetzt worden ist, bei 80° und beim Sieden schon während Zu-

setzens desselben. Die Niederschläge setzen sich schnell ab und sind leicht filtrierbar. — Beim Sieden schieden sich zuweilen bei hoher mMo weisse, festsitzende Krusten von Ammoniumpolymolybdaten an denjenigen Stellen ab, wo die Flamme das Becherglas berührt hatte. Solche Versuche wurden kassiert.

Vollständige Ausfällung lässt sich überall dort konstatieren, wo die Mo-Menge des Niederschlags der berechneten gleich oder grösser als diese ist; ist sie kleiner, so ist die Ausfällung unvollständig.

Eine Temperatursteigerung führt in der Regel zu einer Zunahme der Mo-Menge des Niederschlags, indem entweder die Ausfällung an Vollständigkeit gewinnt, oder, sofern diese schon bei tieferer Temperatur vollständig war, der Mo-Gehalt des Niederschlages steigt. Dieser Umstand gibt sich besonders deutlich bei einem Vergleich der verschiedenen Ausbeutekurven für mMo = 0,08 zu erkennen. Zwischen 80° und Siedetemperatur stellt sich jedoch keine nachweisbare Steigerung in der Vollständigkeit der Ausfällung ein; in mehreren Fällen liegen die beim Sieden gefundenen Werte für die Mo-Menge sogar etwas niedriger als bei 80°.

Bei mMo = 0,001 (Fig. 3) ist die Ausbeute bei 50° nur in einem kleinen Intervall von pH = ca. 1,4 quantitativ; bei 20° ist sie in diesem Intervall nicht völlig quantitativ, die Kurve zeigt aber im grossen und ganzen das gleiche Bild. Der Niederschlag hat hier die richtige Zusammensetzung. Da die Maximalpunkte der Ausbeutekurven dem in Kap. 3 (Fig. 2, untere Kurve) für die Extinktion gefundenen Maximalpunkt entsprechen, geht hieraus mit Sicherheit hervor, dass diese Extinktion von der Dodekamolybdophosphorsäure herrührt. Wählt man dagegen zwei Punkte mit derselben Extinktion auf beiden Seiten des Maximums, z. B. bei pH = 0,6 und 2,4, und vergleicht man nun die Ausbeute bei diesen Punkten, so ist diese auf der alkalischen Seite des Maximums bedeutend niedriger. Wie in Kap. 3 hervorgehoben, kann dies nur darauf beruhen, dass die Extinktion auf der alkalischen Seite des Maximums zumindest teilweise von anderen, leichtlösliche NH_4-Salze gebenden Molybdophosphorsäuren herrührt. Dies geht auch daraus hervor, dass die Mutterlauge nach der Ausfällung weiterhin gelb bleibt.

In der analytischen Praxis kann man die Phosphorsäure im allgemeinen nicht innerhalb des Intervalls maximaler Ausbeute fällen, da sich mangels hinreichend genauer Kenntnis der H_3PO_4-Menge die Molybdatlösung schwerlich so dosieren lässt, dass eine geeignete Mo-Konzentration erhalten wird. Steigt letztere bei diesen niedrigen Säurekonzentrationen etwas über 0,001 m, so nimmt auch der Mo-Gehalt des Niederschlags zu, und bei weiterem Ansteigen fallen schön kristallisierende Ammoniumpolymolybdate aus. Es wurde daher von weiteren Versuchen innerhalb dieses Intervalls abgesehen.

Bei vorbereitenden Fällungsversuchen schienen die von praktisch-

analytischem Gesichtspunkte aus wichtigsten Resultate bei 50° erzielt werden zu können. Die Versuche wurden deshalb in ihrer Mehrzahl bei dieser Temperatur vorgenommen, auf welche sich auch die folgende Erörterung der Resultate zunächst bezieht.

Bei mMo = 0,16—0,32 ist die Ausfällung innerhalb des ganzen untersuchten Säurekonzentrationsgebietes vollständig. Der Mo-Gehalt des Niederschlages liegt in 0,20—0,32 m Mo in allen Punkten über dem berechneten. Die Ausbeutekurven bilden hier eine gegen die Abszisse konvex gebeugte Linie mit einem Minimum bei etwa 5 m HNO_3. Sinkt mMo von 0,32 auf 0,16, so nimmt der Mo-Überschuss im Niederschlag in der Weise ab, dass letzterer bei 0,16 m Mo die berechnete Zusammensetzung innerhalb des Intervalls 3 m — 7 m HNO_3 aufweist. Bei weiterem Sinken von mMo wird die Ausfällung in einem um $mHNO_3 = 4,5$ liegenden Gebiete unvollständig; dieses Gebiet nimmt mit der Abnahme von mMo an Breite zu, wobei die Ausfällung immer unvollständiger wird. Bei niedrigen mMo und $mHNO_3$ durchlaufen daher die Ausbeutekurven einen Inflexionspunkt, in welchem der Niederschlag die richtige Zusammensetzung aufweist und die Ausfällung quantitativ ist. Die Breite des für Analysen verwendbaren Gebietes um diesen Inflexionspunkt nimmt mit mMo ab.

Der Temperatureinfluss wurde in seinen Hauptzügen bereits besprochen; doch sei bezüglich des Verlaufs der Ausbeutekurven folgendes hinzugefügt. Bei 20° ist das um den Inflexionspunkt liegende verwendbare Gebiet bedeutend kleiner als bei 50°. Dies beruht teils auf der Langsamkeit, mit der sich das Löslichkeitsgleichgewicht bei niedrigerer Temperatur einstellt, und teils auf der mit Temperaturerhöhung abnehmenden Löslichkeit. — Bei mMo = 0,32 ist die Ausfällung über das ganze Konzentrationsgebiet hin vollständig.

Bei 80° ist das verwendbare Gebiet beim Inflexionspunkt grösser als bei 50°. Bei mMo = 0,04 ist die Ausfällung im Inflexionspunkt sowohl bei 80° wie beim Sieden unvollständig. Für diese, späterhin durch Parallelversuche kontrollierte Tatsache hat Verf. keine befriedigende Erklärung finden können. Schon bei mMo = 0,12 ist die Ausfällung bei allen Säurekonzentrationen vollständig, und Mo : P ist in 3—6 m HNO_3 gleich 12. Beim Sieden liegen die Punkte der Ausbeutekurve für mMo = 0,12 nicht so günstig.

Betrachtet man diese Resultate von praktisch-analytischem Gesichtspunkte aus, so leuchtet ein, dass man bei einer Fällungstemperatur von 50° — mit gewissen Einschränkungen auch von 80° — grosse Variationen von $mHNO_3$ zulassen kann, sofern nur mMo hoch genug gewählt wird. Auf der anderen Seite lässt sich auch mMo bei genügend hoher $mHNO_3$ erheblich variieren. Welches Konzentrationsgebiet zu wählen ist, hängt ganz davon ab, mit welchem Grad von Genauigkeit man die zu bestimmende H_3PO_4-Menge kennt

und also die Molybdatlösung zweckmässig dosieren kann. Bei 20° sind die zulässigen Variationen ziemlich begrenzt.

Auch bezüglich der Temperatur sind recht grosse Variationen zulässig. So hat zwischen 50° und 80° eine Temperaturerhöhung um 10° im ungünstigsten Falle eine 0,1 %ige Zunahme des Mo-Gehalts zur Folge.

Die Abweichungen von dem bei quantitativer Ausfällung berechneten Mo-Gehalt beruhen, wie in Kap. 8 (A) nachzuweisen sein wird, hauptsächlich auf Sorption.

B. Variation von mNH_4NO_3.

Richters (1871) fand, dass kleine Mengen von H_3PO_4 bei Anwesenheit grosser NH_4NO_3-Mengen leichter ausgefällt werden. Atterberg (1881) beobachtete, dass eine Zunahme der NH_4NO_3-Konzentration die Ausfällung des Molybdophosphates beschleunigt. Nach Hundeshagen darf die Lösung bei Ausfällung von Molybdophosphat nicht weniger als 0,5 % NH_4NO_3 enthalten, da anderenfalls der Niederschlag nicht filtrierbar sei; eine Menge von 5—10 % empfehle sich am meisten. Hinreichend exakte Versuche über die Zusammensetzung des Molybdophosphats bei verschiedenen NH_4NO_3-Konzentrationen liegen offenbar nur von Jörgensen (1907) vor. Dieser fand bei 3 Versuchen, dass der Mo-Gehalt des Niederschlages mit der NH_4NO_3-Konzentration steigt; einer dieser Versuche widerspricht jedoch dieser Aussage.

Tab. 12. *Variation von mNH_4NO_3 bei 20°.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,16, Vol. 100 ml, Umrühren 1 Stde.

$mHNO_3$	$mNH_4NO_3 = 0,4$			$mNH_4NO_3 = 0,8$			$mNH_4NO_3 = 1,6$		
	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat
0,8[1]	6034	0,57	—	6056	0,93	—	6097	1,6	—
2,3	6009[2]	0,15	—	6003	0,05	—	6004	0,07	—
3,0	—	—	—	—	—	—	5996	−0,07	—
3,2	5998	−0,03	—	6000	0,00	—	5992	−0,13	—
4,1	5967	−0,55	+	5968	−0,53	+	5973	−0,45	+
4,8	5891	−1,8	+	5935	−1,08	+	5962	−0,63	+

[1] Bei $mNH_4NO_3 = 0,22$ ergaben sich 6028 µMol Mo, Diff. 0,47 %.
» » = 3,2 » » 6116 » » » 1,9 %.

[2] Eine Parallelbestimmung ergab 6007.

Tab. 12—13 und Fig. 8—10 bringen die Resultate der hier ausgeführten Versuche. Zunahme von mNH_4NO_3 zeitigte eine schnellere Bildung des Niederschlages, der meistens schon während des Reagens-

Tab. 13. *Variation von mNH_4NO_3 bei 50°.*

0,5000 mMol H_3PO_4, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml.

$mHNO_3$	mNH_4NO_3 = 0,2			mNH_4NO_3 = 0,4			mNH_4NO_3 = 0,8			mNH_4NO_3 = 1,6		
	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	Gef. µmol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat	Gef. µMol Mo	Diff., %	H_3PO_4 im Filtrat
					mMo = 0,08							
1,2	—	—	—	6015	0,25	—	6019	0,32	—	6032	0,53	—
1,6	—	—	—	6005	0,08	—	6005	0,08	—	—	—	—
2,0	—	—	—	6001	0,02	—	6002	0,03	—	6007	0,12	—
2,4	—	—	—	5998	−0,03	+	6001	0,02	—	6004	0,07	—
2,8	—	—	—	5991	−0,15	+	5997	−0,05	+	6000	0,00	—
3,2	—	—	—	5847	−2,6	+	5978	−0,37	+	5998	−0,03	+
3,6	—	—	—	5669	−5,5	+	5913	−1,5	+	5978	−0,37	+
					mMo = 0,12							
0,8	6041	0,68	—	6089	1,5	—	—	—	—	6203	3,4	—
2,0	5992	−0,13	+	6010	0,17	—	6027	0,45	—	—	—	—
2,4	5991	−0,15	+	6002	0,03	—	6011	0,18	—	6012	0,20	—
2,8	5972	−0,47	+	6001	0,02	—	6007	0,12	—	6003	0,05	—
							6002	0,03	—	6004	0,07	—
3,2	—	—	—	—	—	—	6002	0,03	—	6003	0,05	—
3,6	5892	−1,8	+	5989	−0,18	+	6003	0,05	—	5996	−0,07	—
							5998	−0,03	—	5996	−0,07	—
4,4	5586	−6,9	+	5977	−0,38	+	5988	−0,20	+	5995	−0,08	—
							5985	−0,25	+	5992	−0,13	—
5,4	5835	−2,8	+	5986	−0,23	+	5993	−0,12	+	5987	−0,22	-
										5987	−0,22	—
6,4	5656	−5,7	+	5987	−0,22	+	5991	−0,15	+	5990	−0,17	—
										5987	−0,22	—
8,0	5872	−2,1	+	6013	0,22	—	—	—	—	6007	0,12	—
					mMo = 0,16							
1,6	6002	0,03	—	6020	0,33	—	6019	0,32	—	6046	0,77	—
3,2	5995	−0,08	+	6002	0,03	—	6000	0,00	—	6008	0,13	—
4,8	5901	−1,7	+	5998	−0,03	—	6000	0,00	—	6002	0,03	—

zusatzes auftrat. Hiermit war eine Abnahme der Korngrösse verknüpft, die sich durch langsamere Sedimentation und — insbesondere in 1,6 m NH_4NO_3 — verminderte Filtriergeschwindigkeit zu erkennen gab. Einige in 3,2 m NH_4NO_3 ausgeführte Versuche ergaben derartig voluminöse und feinkörnige Niederschläge, dass sich das Waschen nicht mehr in angemessener Zeit ausführen liess.

Nach Chesneau (1908) besteht der bei niedriger mNH_4NO_3 erhaltene Niederschlag aus Kuben, Oktaedern und Rhombendodekaedern, der bei hoher mNH_4NO_3 erhaltene dagegen aus Kristalliten. Das von uns bei 50° und mNH_4NO_3=0,4 dargestellte Präparat ergab beim Mikroskopieren folgende Resultate:[1]

[1] Herrn Dozent T. Kroкström, Uppsala, der liebenswürdigerweise die folgende Untersuchung ausführte, sei an dieser Stelle mein aufrichtiger Dank gesagt.

„Das Mikroskop zeigt einen aus Kristallen oder Kristallaggregaten von maximal 0,01 mm als grösstem Durchmesser bestehenden Niederschlag. Die Kristallkörner besitzen eine auffallend regelmässige, aus rosettenartigen Sektoren aufgebaute Form mit quadratischer oder hexagonaler Begrenzung. Eine eingehendere Untersuchung der verschiedenen, eine schöne Federfahnenstruktur aufweisenden

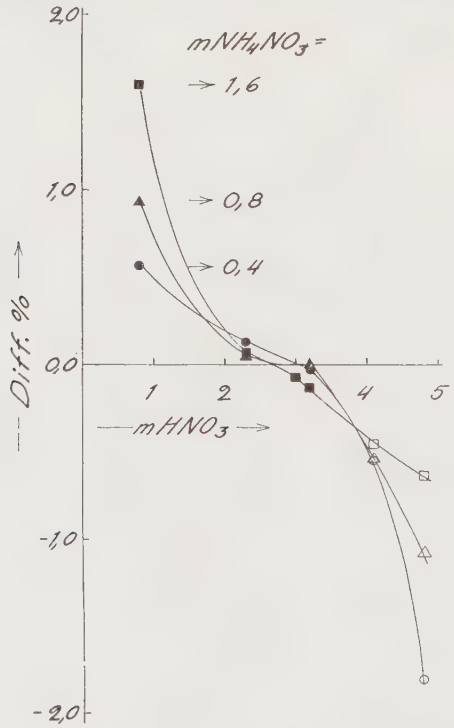


Fig. 8. Variation von mNH_4NO_3 bei 20°. Vollschwarze Figuren: Quantitative Ausfällung.

Sektoren deutet am ehesten auf regulären Habitus (Rhombendodekaeder, nach der Oktaederfläche verzwillingte Tetraeder usw.). Die deutliche Doppelbrechung zeigt jedoch, dass die reguläre Form solchenfalls mimetisch sein muss, wobei die wirkliche Kristallform wohl am ehesten eine rhombische wäre. Für die eventuelle Richtigkeit dieser Hypothese liesse sich vielleicht durch Untersuchung der Kristalle bei einer der Fällungstemperatur entsprechenden oder etwas über dieser liegenden Temperatur ein Fingerzeig gewinnen.

Möglicherweise liessen sich auch die beobachteten Formen mit den beim Zeolith Harmotom auftretenden Durchwachsungsdrillingen von pseudoregulärem Habitus vergleichen. Zu einer sicheren

Aussage wird man hier — wenn nicht eventuell durch Pulverphotogramm — kaum gelangen können; doch scheint diese Möglichkeit mit Rücksicht auf die in anderer Beziehung bei der fraglichen Substanz gefundene Analogie mit den Zeolithen Beachtung zu verdienen."

Das bei 50° und $mNH_4NO_3 = 1{,}6$ dargestellte Präparat bestand in Übereinstimmung mit CHESNEAUS Angaben aus Dendriten.

Bei Waschen der beiden Niederschlagsarten mit Wasser und nachfolgendem Aufschlämmen in Wasser zeigte sich ein wesentlicher Unterschied in ihrer Struktur: aus 0,4 m NH_4NO_3 erhaltener Niederschlag wies unter dem Mikroskop keinerlei Veränderung auf und setzte sich nach dem Aufschlämmen schnell ab, so dass die Lösung nach 5 min klar war; aus 1,6 m NH_4NO_3 erhaltener Niederschlag bestand dagegen ausschliesslich aus unregelmässigen Partikeln, von denen zahlreiche klein genug waren, um die Brownsche Bewegung aufzuweisen. Ein Aufschlämmen dieses letzteren Präparates liess noch nach 6 Stdn. keinerlei Durchsichtigkeit aufkommen. Der Niederschlag bestand hier also aus Sekundäraggregaten, die beim Entfernen der Elektrolyten in ihre Primärpartikeln zersetzt wurden. Hieraus erklärt sich die oft in der Literatur beschriebene Beobachtung, dass das Ammoniummolybdophosphat beim Waschen mit Wasser allmählich das Filter zu passieren beginnt: man fällte nämlich in der Regel zur Erleichterung der Ausfällung bei hoher mNH_4NO_3. Der von uns aus 0,4 m NH_4NO_3 erhaltene Niederschlag zeitigte bei Waschen mit Wasser keine anderen Schwierigkeiten als eine etwas langsamer vor sich gehende Filtration.

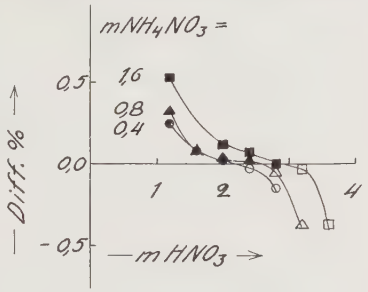


Fig. 9. Variation von mNH_4NO_3 bei 50°. mMo = 0,08. Vollschwarze Figuren: Quantitative Ausfällung.

Zunahme von mNH_4NO_3 führt teils zu einer grösseren Ausbeute an Molybdophosphat, wenn die Ausfällung bei niedrigerer mNH_4NO_3 unvollständig war, teils zu einer Zunahme des Mo-Gehalts im Niederschlag, welche insbesondere dann hervortritt, wenn Mo : P auch bei niedrigerer mNH_4NO_3 grösser als 12 war. Der erstere dieser Umstände lässt sich aus der Löslichkeitsverminderung erklären, die eine zunehmende mNH_4NO_3 nach dem Gesetz der Massenwirkung herbeiführen muss. Diese Löslichkeitsverminderung bewirkt die Bildung einer grösseren Anzahl von Primärteilchen und damit eine Verkleinerung der Korngrösse, also eine Vergrösserung der Berührungsoberfläche zwischen Niederschlag und Lösung. Da eine unvollständige Ausfällung teils auf der Löslichkeit des Niederschlages, teils auf einer für die Herstellung des Gleichgewichts zu kurzen Zeit

beruhen kann, muss natürlich sowohl der primäre wie der sekundäre Effekt des NH_4NO_3-Zusatzes die Ausbeute heben. — Die Zunahme des Mo-Überschusses im Niederschlag ist, wie in Kap. 8 gezeigt wird, nicht von der Korngrösse, sondern vielmehr von der Zusammensetzung der Lösung abhängig.

Ausser diesen beiden Effekten zunehmender NH_4NO_3-Konzentration stellt sich auch noch ein dritter ein, der jedoch nur in der höch-

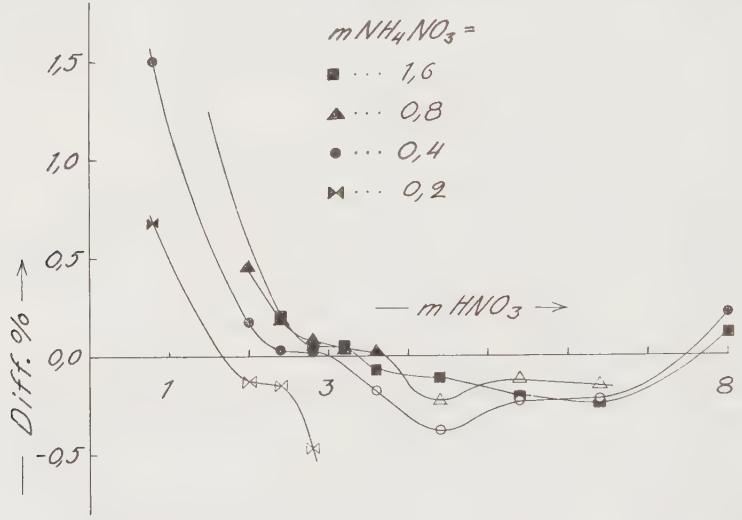


Fig. 10. Variation von mNH_4NO_3 bei 50°. mMo = 0,12. Vollschwarze Figuren: Quantitative Ausfällung.

sten der untersuchten Konzentrationen, 1,6 m, bemerkbar ist. Hier kann der Niederschlag das Verhältnis Mo:P < 12 haben, was am deutlichsten aus Fig. 10 hervorgeht, wo die Punkte für 3,6—5,4 m HNO_3 trotz vollständiger Ausfällung unter der Abszisse liegen. Aber auch für 2,4—3,2 m HNO_3 liegen die Punkte niedriger als es die in verdünnterer HNO_3 auftretende starke Sorptionszunahme vermuten lässt. Es liesse sich deshalb denken, dass auch hier Mo:P kleiner als 12 ist, dies aber von der einsetzenden Sorption tarniert wird. Dass diese Vermutung zutrifft, zeigt Kap. 8 (A).

Die Ursache dieses Effekts ist am einfachsten in einer bei der schnellen Niederschlagsbildung eintretenden Okklusion von H_3PO_4 zu sehen, — also eine Parallele zu der bekannten Tatsache, dass durch Zusatz einer $BaCl_2$- zu H_2SO_4-Lösung gefälltes Bariumsulfat freie H_2SO_4 enthält.

Dass Mo:P kleiner als 12 sein kann, ist früher auch schon von Jörgensen (1905, 1907) beobachtet worden, der alle seine Versuche bei ziemlich hoher NH_4NO_3-Konzentration ausführte.

Von praktisch-analytischem Standpunkte aus lässt sich sagen, dass sich die Ausbeutekurven für 0,4 und 0,8 m NH_4NO_3 in dem um den Inflexionspunkt liegenden Gebiete ziemlich eng aneinanderschmiegen, weshalb innerhalb dieser Grenzen eine Variation von mNH_4NO_3 nur geringfügige Bedeutung hat.

C. Variation von Zeit und Umrührung.

Der Einfluss der Zeit auf die Zusammensetzung des Ammoniummolybdophosphats ist früher u. a. von JÖRGENSEN (1907) untersucht worden. Dieser fand in zwei Serien zu je 2 bzw. 4 Versuchen einen mit der Zeitdauer steigenden Mo-Gehalt des Niederschlages, der jedoch in keinem dieser Fälle den berechneten Mo-Gehalt erreichte. Auch HIBBARD fand einen mit der Zeit steigenden Mo-Gehalt; die Temperatur betrug bei seinen Versuchen 65°; wurde nach einer solchen Ausfällung die Lösung bei 20° stehengelassen, so stellte sich keine weitere Steigerung ein.

Tab. 14. *Variation der Umrührungszeit bei 20°.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,02, mNH_4NO_3 = 0,4, Vol. 100 ml.

$mHNO_3$	15 min		30 min		60 min		120 min	
	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %
0,2	6071	1,2	6082	1,4	6085	1,5	6099	1,7
0,4	6004	0,07	6004	0,07	6009	0,15	6006	0,10
0,8	5984	−0,27	5995	−0 08	5995	−0,08	5995	−0,08
1,6	—	—	—	—	5053	16	5143	14

Tab. 15. *Variation von Zeit und Umrührung bei 50°.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,08, mNH_4NO_3 = 0,4, Vol. 100 ml.

$mHNO_3$	15 min		30 min		60 min		300 min		60 min Umrührung	
	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %
0,8	6043	0,72	6051	0,85	6057	0,95	—	—	—	—
1,2	—	—	6017	0,28	6015	0,25	—	—	—	—
1,6	6004	0,07	6005	0,08	6005	0,08	—	—	—	
2,0	6002	0,03	6004	0,07	6001	0,02	6006	0,10	6006	0,10
2,4	—	—	5994	−0,10	5998	−0,03	6001	0,02	6001	0,02
2,8	—	—	—	—	5991	−0,15	5985	−0,25	5994	−0,10
3,2	—	—	—	—	5847	−2,6	5971	−0,48	5983	−0,28
3,6	—	—	—	—	5669	−5,5	—	—	5982	−0,30

Tab. 16. *Variation der Zeit bei 80°.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,08, mNH_4NO_3 = 0,4, Vol. 100 ml.

mHNO$_3$	15 min		30 min	
	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %
1,6	6019	0,32	6039	0,65
2,0	6007	0,12	6006	0,10
2,4	6004	0,07	6004	0,07
2,8	6004	0,07	6002	0,03
3,2	5995	−0,08	5999	−0,02
4,0	5992	−0,13	5995	−0,08
4,8	5990	−0,17	5992	−0,13

Tab. 14—16 bringen die diesbezüglichen Resultate der hier ausgeführten Versuche. Wo die Lösung bei 50° länger als 1 Stde. unangerührt stehenzubleiben hatte, wurde das Becherglas zur Verhinderung von Verdampfung mit einer Paraffingummihaut („Parafilm") überzogen.

Die Vollständigkeit der Ausfällung hängt nur wenig von der Zeitdauer ab. Wo die Ausfällung nach 1 Stde. vollständig war, war sie dies auch schon nach 15 min, und nur in einem Fall, wo die Differenz bei 1 Stde. − 0,03 % betrug, führte eine längere Zeitdauer zu vollständiger Ausfällung. Bei unvollständiger Ausfällung nahm indes die Ausbeute mit der Zeit nennenswert zu; einstündiges Umrühren hatte hier einen grösseren Effekt als fünfstündiges Stehenlassen ohne Umrühren.

In dem um den Inflexionspunkt der Ausbeutekurven liegenden Intervall ist der zeitliche Einfluss auf den Mo-Gehalt des Niederschlages sehr unbedeutend. Liegt dagegen der Mo-Gehalt erheblich über dem berechneten, so führt die Zeit zu einer weiteren Zunahme desselben.

Tab. 17. *Resultate bei unmittelbar bzw. 18 Stdn. (Zimmertemperatur) nach Ende der Ausfällung vorgenommener Filtration.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,16, Fällungszeit 1 Stde., Temp. 50°, Vol. 100 ml.

mNH_4NO_3	mHNO$_3$	Filtration			
		unmittelbar		nach 18 Stdn.	
		Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %
0,4	1,6	6020	0,33	6007	0,12
»	3,2	6002	0,03	6000	0,00
0,8	1,6	6019	0,32	6011	0,18
»	3,2	6000	0,00	5998	−0,03

In praxi ist es oft unangenehm, für das Filtrieren an einen bestimmten Zeitpunkt gebunden zu sein. Aus diesem Grunde wurden die in Tab. 17 wiedergegebenen Versuche ausgeführt, bei denen die Lösung nach beendigter Ausfällung über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen werden konnte. Hierbei erlitten die schon nach unmittelbarem Filtrieren richtigen Werte keine Veränderung, während die Mo-Sorption, wo sie stattgefunden hatte, durch die verlängerte Zeit bei tieferer Temperatur beträchtlich zurückgegangen war. Dies wird in Kap. 8 (A) des näheren zu erörtern sein.

Aus den hier in Frage stehenden Versuchen lässt sich schliessen, dass Fällung im Thermostat nicht notwendig ist und man bequemer in der Weise vorgehen kann, die Lösung bis zum Sieden zu erhitzen und dann das Reagens zuzusetzen, welches letztere auf ein solches Volumen zu verdünnen ist, dass sich eine geeignete Mischungstemperatur einstellt.

Tab. 18. *Erhitzen der Lösung bis zum Sieden; Zusatz des auf 30 ml verdünnten Reagens; Filtration nach 1 Stde.*

0,5000 mMol H_3PO_4, $mNH_4NO_3 = 0,4$, Endvolumen 100 ml.

mMo	$mHNO_3$	Gef. µMol Mo	Diff., %
0.16	3,2	6002	0,03
»	4,8	6004	0,07
0,08	1,6	6000	0,00
»	2,4	6000	0,00
0,02	0,8	6004	0,07
»	1,0	6000	0,00

Die in Tab. 18 wiedergegebenen Versuche, die diese Angaben bestätigen, sind in der Weise ausgeführt, dass die Lösung mit einem Volumen von 70 ml bis zum Sieden erhitzt und danach das auf 30 ml verdünnte, auf Zimmertemperatur stehende Reagens in etwa 5 sek zugesetzt wurde. Hierauf wurde bis zur Bildung des Niederschlags und darüber hinaus noch 1 min lang umgerührt; nachdem die Lösung 1 Stde. lang stehenblieb und abkühlte, wurde filtriert. Die Konzentrationen sind so gewählt, dass sie das verwendbare Gebiet um den Inflexionspunkt der Ausbeutekurven bei 50° umfassen. Die Mischungstemperatur betrug ca. 75°, die Temperatur beim Filtrieren etwa 30°.

D. Variation des Verfahrens beim Reagenszusatz.

Die vorgehenden Versuche wurden ausnahmslos durch Zusatz eines neutralen Reagens zu angesäuerter Phosphatlösung ausgeführt. Im allgemeinen entsteht beim Ansäuern einer neutralen Molybdat-

lösung intermediär ein weisser Niederschlag, der hier jedoch in keiner Weise zu beobachten war. Da das Molybdophosphat in der Regel nicht vor einigen Sekunden nach vollständiger Mischung der Lösungen auszufallen begann, ist deshalb kaum anzunehmen, dass ein Zusatz des Reagens in saurer Lösung einen Unterschied machen würde.

Um jedoch völlig sicher zu gehen, dass zwischen den bei saurer und bei neutraler Mo-Lösung erhaltenen Werten kein Unterschied existiert, wurden die in Tab. 19 gebrachten Versuche ausgeführt. Die saure Mo-Lösung wurde durch Verdünnen der neutralen mit geeignet konzentrierter HNO_3 bereitet.

Tab. 19. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat mit saurer bzw. neutraler Molybdänlösung.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,08, mNH_4NO_3 = 0,4, Temp. 50°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml.

	Saure Molybdänlösung		Neutrale Molybdänlösung	
mHNO_3	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %
0,8	6051	0,85	6057	0,95
1,2	6016	0,27	6015	0,25
1,6	6006	0,10	6005	0,08
2,0	5998	−0,03	6001	0,02

Die Ergebnisse zeigen, dass die beiden Fällungsverfahren keinen Unterschied von signifikativer Bedeutung ergeben.

Indessen liesse sich denken, dass ein sehr langsamer Reagenszusatz einen Einfluss auf die Zusammensetzung des Niederschlages ausüben könnte. Dies wird in der Tat von Artmann & Brandis (1910), wenn auch ohne jeden experimentellen Beleg, hervorgehoben. Bei den in Tab. 20 wiedergegebenen Versuchen wurde zunächst eine 6 mMol Mo entsprechende Reagensmenge zugesetzt und dann bis zur Bildung des Niederschlags umgerührt, was u. U. 5—10 min in Anspruch nahm. Danach wurde das Reagens durch langsames Zutropfen und unter ständigem Umrühren zugesetzt. Die Resultate zeigen eine gewisse Abnahme des Mo-Überschusses, die jedoch zu klein ist, um praktisch ins Gewicht fallen zu können.

Baxter (1902) schlägt vor, die Fällung in umgekehrter Reihenfolge auszuführen, also die H_3PO_4-Lösung der Mo-Lösung zuzusetzen, wodurch sich Okklusion von H_3PO_4 während des Ausfällens vermeiden lasse. Diese Vorgehensweise ist jedoch rein technisch recht unpraktisch, weshalb sie hier nicht in Erwägung gezogen wurde.

Bei Umfällung des Molybdophosphates muss dieses in NH_3- oder NaOH-Lösung gelöst und die Ausfällung durch Zusatz von HNO_3 vorgenommen werden. Umfällung dürfte zuerst von Carnot (1893) empfohlen worden sein, und insbesondere Woy hat diese in

Tab. 20. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat unter langsamem Reagenszusatz.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,08, mNH_4NO_3 = 0,4, Temp. 50°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml.

$mHNO_3$	Langsamer Reag.-Zusatz		Schneller Reag.-Zusatz	
	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %
0,8	6047	0,78	6057	0,95
1,2	6010	0,17	6015	0,25
1,6	6004	0,07	6005	0,08
2,0	6000	0,00	6001	0,02
2,4	5997	−0,05	5998	−0,03

einer ausführlicheren Arbeit vorgeschlagen. Dagegen fehlen Untersuchungen über die geeignetsten Umfällungsbedingungen. Aus Woys Arbeit lässt sich entnehmen, dass die von ihm verwandten Konzentrationen ungefähr mMo = 0,002, $mHNO_3$=0,56 und mNH_4NO_3 =1,5 waren; die Temperatur lag nahe beim Siedepunkt. Eine solche Ausfällungsmethode muss — insbesondere bezüglich mMo — eine sehr kleine Variationskapazität besitzen.

Bei den vorliegenden Versuchen wurde mMo = 0,02 angesetzt. Eine solche Konzentration muss nach Tab. 9 hoch genug sein, um einen Überschuss von bis zu 0,5 mMol Mo im umzufällenden Molybdophosphat nicht stören zu lassen. 0,5 mMol H_3PO_4 wurden mit der entsprechenden Menge Ammoniak und Molybdatlösung versetzt sowie auf 40 ml verdünnt. Dieser Lösung von 20° wurde die auf 60 ml verdünnte, siedende Salpetersäure im Laufe einiger Sekunden zugesetzt. Der Vorteil dieser Vorgehensweise war einmal, dass sich das Arbeiten mit warmen NH_3-Lösungen vermeiden liess, und weiterhin, dass der Niederschlag keine Tendenz zum Festhaften an den Gefässwänden zeigte, da diese im Moment der Ausfällung kälter als die Lösung sind. Der Niederschlag bildete sich hier unmittelbar beim Säurezusatz, da offenbar während des kurzen Zeitraums, in welchem die Säurekonzentration das für die Bildung des Niederschlages optimale Gebiet passierte, eine grosse Zahl von Primärpartikeln zur Entstehung gelangte. Die Mischungstemperatur betrug 65°—70°. Nach dem Säurezusatz wurde 1 min lang umgerührt. Das Filtrieren wurde teils nach 1, teils nach 18 Stdn. vorgenommen.

Die Versuchsresultate in Tab. 21 sind etwas besser als die nach Massgabe von Tab. 9 bei 50° erhaltenen. Bezüglich der praktischen Verwertung dieser Ergebnisse sei auf Kap. 11 verwiesen.

E. Variation der H_3PO_4-Menge.

Da nach dem Gesagten die Zusammensetzung des gelben Niederschlages in der Hauptsache von Zusammensetzung und Temperatur

Tab. 21. *Ermittlung geeigneter Umfällungsbedingungen.*

40 ml Lösung von Zimmertemperatur mit Zusatz von 60 ml siedender HNO_3-Lösung. 0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,02, mNH_4NO_3 = 0,4.

mHNO_3	Filtration nach 1 Stde.		Filtration nach 18 Stdn.		Diff. laut Tab. 9, %
	Gef. µMol Mo	Diff., %	Gef. µMol Mo	Diff., %	
0,4	6033	0,55	6027	0,45	0,72
0,6	6004	0,07	6005	0,08	0,18
0,8	6001	0,02	6001	0,02	0,00
1,0	6000	0,00	6001	0,02	0,00
1,2	5989	−0,18	5988	−0,20	−0,35

der Mutterlauge, nicht aber von der Korngrösse abhängt, ist kaum anzunehmen, dass eine Variation der H_3PO_4-Menge einen Einfluss auf die Zusammensetzung ausübt. Nun fand zwar JÖRGENSEN (1907) bei fallenden H_3PO_4-Mengen eine Zunahme des Mo-Gehalts des Niederschlages; doch war, wie auch J. betont, die zugesetzte Mo-Menge konstant, und die Mo-Konzentration in der Lösung musste daher steigen.

Um jedoch festzustellen, ob in diesem Fall eine Variation in der Zusammensetzung des Niederschlags nachweisbar ist, wurden die folgenden Versuche ausgeführt. Mengen von 0,1, 0,5 und 1,4 mMol H_3PO_4 wurden in der auf S. 153 angegebenen Weise gefällt und dabei das Reagens der gerade zum Sieden gebrachten Lösung zugesetzt. Der Niederschlag von 0,1 mMol H_3PO_4 bildete sich ziemlich langsam; um mit aller Sicherheit eine vollständige Ausfällung zu erreichen, wurde die Lösung einigemal während des Abkühlens umgerührt, was zwecks voller Vergleichbarkeit der Versuche auch bei den übrigen H_3PO_4-Mengen vorgenommen wurde. Um für die Mo-Bestimmung die Anwendung verschieden konzentrierter $KMnO_4$-Lösungen zu vermeiden, wurde der Niederschlag in einem Filtriertiegel aufgesammelt, bei 550° geglüht (vgl. Kap. 9, S. 194) und gewogen.

Tab. 22. *Variation der H_3PO_4-Menge.*

Zusatz von 30 ml Reagens zu 70 ml siedend heisser Lösung. mMo = 0,08, mNH_4NO_3 = 0,4. Filtration nach 1 Stde. Wägen als $P_2O_5 \cdot 24\ MoO_3$.

mHNO_3	1,4237 mMol H_3PO_4 Berechn. Gew.: 2,5604 g			0,5002 mMol H_3PO_4 Berechn. Gew.: 0,8995 g			0,1000 mMol H_3PO_4 Berechn. Gew.: 0,1798 g		
	Gef., g	Diff., mg	Diff., %	Gef., g	Diff., mg	Diff., %	Gef., g	Diff., mg	Diff., %
0,8	2,5722	11,8	0,46	0,9042	4,7	0,52	0,1809	1,1	0,6
1,6	2,5620	1,6	0,06	0,8996	0,1	0,01	0,1800	0,2	0,1
2,4	2,5608	0,4	0,02	0,8994	−0,1	−0,01	0,1798	0,0	0,0

Die Versuchsresultate in Tab. 22 zeigen, dass zwischen den aus verschiedenen H_3PO_4-Mengen erhaltenen Niederschlägen kein ins Gewicht fallender Unterschied besteht.

F. Fällung in HCl-Lösung.

Fällung von Ammoniummolybdophosphat aus HCl-Lösung wurde u. a. von Birnbaum & Walden (1938) herangezogen, welche die Methode auf Grund einiger weniger Versuche als brauchbar an-

Tab. 23. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat aus HCl-Lösung.*
0,5000 mMol H_3PO_4, mNH_4Cl = 0,4, Temp. 50°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml.

mMo	mHCl	Gef. µMol Mo	Diff., %	Diff., laut Tab. 9, %
0,08	0,4	6211	3,5	3,1
»	0,8	6049	0,82	0,95
»	1,2	6020	0,33	0,25
»	1,4	6008	0,13	—
»	1,6	5993	−0,12	0,08
»	2,0	4710	−22	0,02
0,24	1,6	6057	0,95	0,62
»	2,0	6036	0,60	—
»	2,4	5928	−1,2	0,47
»	3,2	[1]	—	0,28

[1] Hier nur unbedeutender Niederschlag.

sahen. Da jedoch diese Verff. die Versuchsbedingungen nicht variierten, schienen folgende Versuche nicht ohne Interesse zu sein.

Die Versuche wurden mit einer Phosphatstandardlösung ausgeführt, in welcher HNO_3 und NH_4NO_3 von äquivalenten Mengen HCl und NH_4Cl ersetzt wurden. 0,5000 mMol H_3PO_4 wurden während 1 Stde. bei 50° aus einem Volumen von 100 ml gefällt.

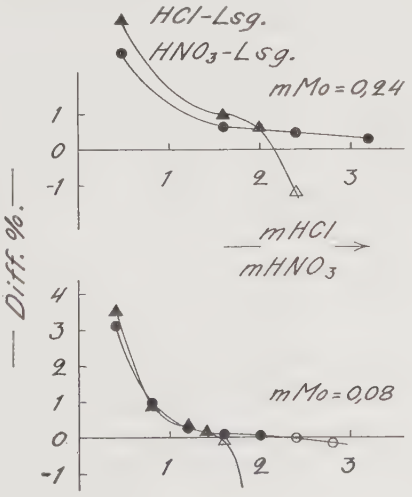


Fig. 11. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat in HCl-Lösung, verglichen mit Fällung in HNO_3-Lösung.* Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von mSäure. Vollschwarze Figuren: Quantitative Ausfällung.

mNH_4Cl betrug 0,4, während mMo und mHCl variierten. Der Niederschlag wurde mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung gewaschen und analysiert.

Die Versuchsresultate erhellen aus Tab. 23 und Fig. 11, die ebenfalls die bei entsprechenden Versuchen in HNO_3-Lösung erhaltenen Werte bringen. In Fällen mit Mo-Überschuss schmiegen sich die Ausbeutekurven ziemlich eng aneinander an. Wo sich die Zusammensetzung des Niederschlags der berechneten nähert, nimmt die Löslichkeit in der HCl-Lösung schnell zu, weshalb sich hier keine so vorteilhafte Ausbeutekurve wie bei der HNO_3-Lösung ergibt. Die Variationskapazität ist folglich bei dieser Methode weit geringer als bei Fällung aus HNO_3-Lösung.

G. Fällung in H_2SO_4-Lösung.

Grete (1888) fand bei seiner massanalytischen Fällungsmethode für Phosphorsäurebestimmung, dass in Gegenwart von H_2SO_4 mehr Mo-Lösung verbraucht wurde. De Molinari (1895—96) erhielt in Gegenwart von H_2SO_4 mit Pembertons (1893, 1894, 1895) Methode zu hohe Werte, was auch später von Hissink & van der Waerden (1905) bestätigt wurde. Nach v. Lorenz (1901) erhält das Ammoniummolybdophosphat nur bei Fällung in Gegenwart von H_2SO_4 seinen grösstmöglichen Mo-Gehalt, der beträchtlich über dem nach der Formel 12Mo : P berechneten liegt. Danach soll der Niederschlag keine H_2SO_4 enthalten, was gleichfalls die Untersuchungen Spenglers (1937, 1938) andeuten. Dagegen fand Richardson (1907), dass der in Gegenwart von H_2SO_4 erhaltene Niederschlag Sulfat enthält, was späterhin von Falk & Sugiura (1915) bestätigt wurde; Richardson stellt die Hypothese auf, dass die Zunahme des Mo-Gehalts auf Mitausfällung eines Ammoniummolybdosulfates beruht. Schliesslich sei noch erwähnt, dass Hundeshagen, ohne

Tab. 24. *Fällung von Ammoniummolybdophosphat aus H_2SO_4-Lösung.*

0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,08, m$(NH_4)_2SO_4$ = 0,2, Temp. 50°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml.

mH_2SO_4	Gef. µMol Mo	Diff., %	Diff., laut Tab. 9, %
0,4	6626	10	0,95
0,6	6465	7,8	0,25
0,8	6279	4,7	0,08
1,0	6019 [1]	0,32	0,02
1,2	[2]	—	—0,03

[1] H_3PO_4 im Filtrat.
[2] Hier nur unbedeutender Niederschlag.

jedoch hierfür einen Beweis zu erbringen, keinerlei Einfluss von H_2SO_4 auf die Zusammensetzung des Niederschlages konstatierte.

Obwohl die Ausfällung in Gegenwart von H_2SO_4 den Rahmen dieser Arbeit übersteigt, schien doch die Mitteilung einiger Ausfällungsversuche in reinen H_2SO_4-Lösungen nicht ohne Interesse zu sein. Diese Versuche sind einer in Angriff genommenen Arbeit über H_3PO_4-Bestimmungen in Gegenwart von H_2SO_4 entnommen.

In der Phosphatstandardlösung wurden HNO_3 und NH_4NO_3 mit äquivalenten Mengen von H_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ ersetzt. 0,5 mMol H_3PO_4 wurde während 1 Stde. bei 50° aus einem Volumen von 100 ml gefällt, darauf der Niederschlag mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung gewaschen und analysiert. Aus den Versuchsresultaten in Tab. 24 (dort ebenfalls die bei gleicher Normalität an HNO_3 ausgeführten Versuche) geht hervor, dass sich ein sehr grosser Mo-Überschuss selbst bei unvollständiger Ausfällung ergibt. In sämtlichen Niederschlägen war H_2SO_4 in wesentlichen Quantitäten nachweisbar. Eine Erörterung der Ursachen dieses Sachverhalts würde im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu weit führen. Hier sei nur festgestellt, dass sich ein Niederschlag mit dem Verhältnis Mo : P = 12 aus einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lösung nicht erhalten lässt.

Kap. 5. Bedingungen für die Erzielung des Verhältnisses NH_3:P = 3 in Ammoniummolybdophosphat bei Fällung in Abwesenheit von Fremdstoffen.

Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den NH_3-Gehalt des Ammoniummolybdophosphats weichen stark voneinander ab. So suchten Isbert (1887) und Isbert & Stutzer (1887) die Menge des gelben Niederschlages über dessen NH_3-Gehalt zu bestimmen; aus ihren Resultaten lässt sich das Verhältnis von $NH_3 : P_2O_5 = 6{,}13$ berechnen. Dagegen kamen Baxter & Griffin (1905) auf Grund ihrer Analysen zu dem Schluss, dass der Niederschlag aus Diammoniumsalz, und wieder Posternak (1920), dass er aus wechselnden Mengen Di- und Triammoniumsalz bestände. v. Endredy (1930) fand bei Analysen von 4 auf verschiedene Weise erzeugten Niederschlägen ein Verhältnis von $NH_3 : P = 3{,}026$, 3,010, 2,991 und 3,085, woraus er schliessen will, dass der gelbe Niederschlag „immer genau" $3NH_3$ auf 1 P enthält.

Die folgenden Versuche wurden in der in Kap. 4 (S. 134) beschriebenen Weise bei 50° ausgeführt. Der Niederschlag wurde dreimal mit der angesäuerten NH_4NO_3-Lösung und darauf dreimal mit Wasser gewaschen. (Über die Löslichkeit des Niederschlages in Wasser s. Kap. 7.) Zur Bestimmung des NH_3-Gehalts wurde der Niederschlag mit Wasser in einen Kjeldahl-Kolben hinuntergespült. Der

an Becherglas und Filtrierstäbchen verbleibende Rest wurde in 0,1 m NaOH gelöst und zur Hauptlösung gebracht, darauf mehr NaOH-Lösung zugesetzt, NH_3 überdestilliert und in 0,1 m, nach Sörensen gegen $Na_2C_2O_4$ gestellter HCl aufgefangen.

Tab. 25. *Verhältnis $NH_3 : P$ und $Mo : P$ in Ammoniummolybdophosphat, ausgefällt bei variierenden mMo und $mHNO_3$.*
$mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Temp. 50°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml.

$mHNO_3$	mMo = 0,08		mMo = 0,16	
	Mo : P	NH_3 : P	Mo : P	NH_3 : P
0,4	12,37	3,134	—	—
0,8	12,11	3,028	12,23	3,088
1,2	12,03	3,003	—	—
1,6	12,01	2,997	12,04	3,008
2,0	12,00	3,000	—	—
2,4	12,00	3,003	12,03	3,000
3,2	—	—	12,00	2,997
4,8	—	—	12,00	3,000
6,4	—	—	12,00	3,008

Die auf 1 Mol H_3PO_4 umgerechneten Analysenresultate finden sich in Tab. 25, wo auch vergleichshalber die Resultate der in Kap. 4 (S. 137) vorgenommenen Mo-Bestimmungen gebracht werden. Aus diesen Resultaten ergibt sich, dass NH_3-Überschuss im Niederschlag gleichzeitig mit Mo-Überschuss auftritt und bei Mo : P — 12 auch $NH_3 : P = 3$ ist. Daraus erklärt sich der von Isbert & Stutzer gefundene NH_3-Überschuss. Das von anderen Verff. gefundene Defizit im NH_3-Gehalt wird in Kap. 8 (E) zu erörtern sein.

Kap. 6. Vollständige Analyse des Ammoniummolybdophosphats.

Für diese wie für einige spätere Untersuchungen wurden grössere Mengen von Ammoniumdodekamolybdophosphat dargestellt. Die Ausfällungsbedingungen waren folgende: $mMo = 0{,}02$, $mNH_4NO_3 = 0{,}4$, $mHNO_3 = 1{,}2$, Temperatur 50°, Fällungszeit 1 Stde. Diese Bedingungen müssen nach Massgabe vorhergehender Versuche zu einem Niederschlag von richtiger Zusammensetzung führen.

2,640 g $(NH_4)_2HPO_4$, 104 g NH_4NO_3 und 5,10 Mol HNO_3 wurden in einem 5 l-Becherglas auf ein Volumen von 3680 ml gelöst. Die Lösung wurde auf 50° erwärmt, 320 ml 1 m Molybdatlösung unter Umrühren zugesetzt und dann das Ganze 1 Stde. lang im Thermostat bei 50° stehengelassen. Die überstehende Lösung wurde abgegossen, der Niederschlag in einem Glasfiltertiegel aufgesammelt,

mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung und schliesslich einigemal mit Wasser gewaschen. Der Tiegel wurde auf einer Watteschicht in ein Zentrifugenrohr gestellt und ein grosser Teil der noch verbliebenen Waschflüssigkeit abzentrifugiert. Der Niederschlag wurde bei 20° im Vakuum über $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + gesätt. Lösg. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die relative Feuchtigkeit beträgt über diesem System bei 20° ungefähr 32 %. Gewichtskonstanz stellte sich innerhalb von 24 Stdn. ein. Das Präparat wurde auch weiterhin bei gleicher Temperatur und gleicher relativer Feuchtigkeit aufbewahrt.

Der Molybdängehalt des Molybdophosphats wurde nach Kap. 1 bestimmt und hieraus sein Molekulargewicht unter der Voraussetzung berechnet, dass das Molekül 12 Mo-Atome enthält. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Titer der $KMnO_4$-Lösung: 1 ml = 0,13157 mMol Mo.

0,9972 g	verbrauchten	44,95 ml	$KMnO_4$-Lösung,	Mol.-Gew.:	2023,3
1,0088 »	»	45,47 »	»	» :	2023,5
1,0061 »	»	45,35 »	»	» :	2023,4
				Mittelwert:	*2023,4*

Die Richtigkeit der Mo-Bestimmungen und somit des obigen Molekulargewichtes wird von dem Resultat der in Kap. 9 ausgeführten Glühversuche erhärtet.

Der NH_3-Gehalt wurde wie in Kap. 5 bestimmt; die auf das Molekulargewicht von 2023,4 bezogenen Analysenresultate waren folgende:

2,0102 g	verbrauchten	29,79 ml	0,1000 m	HCl :	2,999	Mol	NH_3 /	Mol	Salz.
2,0192 »	»	29,94 »	»	» :	3,000	»	» /	»	»

Der Rückstand wurde mit Devardas Legierung versetzt und für die Nitratbestimmung destilliert. Das Destillat wurde in 0,01 m HCl aufgenommen. Nach Korrektion für den Blindwert stellte sich der Säureverbrauch auf 0,26 bzw. 0,28 ml 0,01 m HCl. Der Niederschlag enthielt also ungefähr 0,0027 Mol NO_3/Mol Salz. Diese kleine Nitratmenge macht natürlich keinen notwendigen Bestandteil des Niederschlages aus und besteht vielmehr aus sorbiertem Nitrat, das durch blosses Waschen mit Wasser nicht zu entfernen war.

Die indirekte Bestimmung des Wassergehaltes des Präparats durch Trocknen zeitigte, wie aus den Versuchen in Kap. 9 hervorgeht, gewisse Schwierigkeiten. Aus den genannten Versuchen lässt sich nämlich das Molekulargewicht des trocknen Niederschlags auf 1880 berechnen, während die Formel $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ ein solches von 1876,5 erfordert. Nach Rosenheim & Pinsker (1911) soll nun die Dodekamolybdophosphorsäure 7basisch sein, zu welchem Resultat die Verff. auf Grund von Leitvermögen-Bestimmungen und der Existenz eines neutralen Guanidinsalzes kommen. Danach besässe also der gelbe Niederschlag die Formel $(NH_4)_3H_4PMo_{12}O_{40}$

mit dem Molekulargewicht 1880,5, welches letztere mit dem oben durch Trocknen gefundenen gut übereinstimmt. Da jedoch die Substanz immer noch Wasser enthalten konnte, musste die Entscheidung zwischen den beiden Formeln auf andere Weise gesucht werden, und zwar durch eine direkte Wasserbestimmung bei Glühen. Ein Salz mit der Formel Rosenheims muss dann 2 Mol Wasser mehr geben als ein Salz mit der Formel $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$.

Die Substanz wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen und dieses in ein mit einem elektrischen Röhrenofen erhitzbares Verbrennungsrohr gestellt. Die Temperatur wurde unter Durchleitung von mit 96 %iger H_2SO_4 getrockneter Luft auf 600° erhöht. Wasser und Ammoniak wurden in einer Gaswaschflasche (Kaliapparat nach Friedrichs) aufgenommen, die mit 10 ml 96 %iger H_2SO_4 beschickt war. Nachdem die Summe $H_2O + NH_3$ durch Wägen erhalten war, wurde die Schwefelsäure in einen Kjeldahl-Kolben übergeführt und NH_3 auf übliche Weise bestimmt. Hierbei zeigte sich, dass ein grösserer Teil des Ammoniaks, bei gleichzeitiger Reduktion der Molybdophosphorsäure, zu Wasser und Stickstoff oxydiert war (s. Kap. 9). Die Analysenresultate waren folgende: 2,0345 g des Salzes gaben 0,2535 g $H_2O + NH_3$. Bei der NH_3-Bestimmung wurden 1,64 ml 0,1000 m HCl verbraucht.

Aus diesen Werten lässt sich nach Umrechnung der gefundenen NH_3-Menge auf H_2O berechnen, dass 1 Mol des Salzes (M = 2023,4) 14,24 Mol H_2O abgab. Die entsprechende Wassermenge berechnet man aus der Formel

$$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 8{,}15H_2O \text{ auf } 14{,}15 \text{ Mol } H_2O;$$
$$(NH_4)_3H_4PMo_{12}O_{40} \cdot 7{,}93H_2O \text{ auf } 15{,}93 \text{ Mol } H_2O.$$

Zur Kontrolle wurde darüber hinaus noch eine Analyse ausgeführt, bei welcher — nach der oft für C- und H-Bestimmung in organischen Verbindungen, die auch N enthalten, angewandten Methode — alles NH_3 über CuO verbrannt wurde. Hierbei kam ein anderes Molybdophosphat-Präparat mit einem Molekulargewicht von 2022,4 zur Anwendung.

2,0373 g des Salzes gaben 0,2567 g H_2O. Hieraus lässt sich berechnen, dass 1 Mol des Salzes 14,15 Mol H_2O abgab. Die entsprechende Menge H_2O berechnet man aus der Formel

$$(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} \cdot 8{,}10H_2O \text{ auf } 14{,}10 \text{ Mol } H_2O;$$
$$(NH_4)_3H_4PMo_{12}O_{40} \cdot 7{,}88H_2O \text{ auf } 15{,}88 \text{ Mol } H_2O.$$

Hieraus geht also hervor, dass die Formel für wasserfreies Ammoniumdodekamolybdophosphat $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ ist. Der Wassergehalt des Salzes wird in Kap. 8 (C) zu erörtern sein.

In diesem Zusammenhang drängt sich die Frage auf, ob die Zusammensetzung des reinen Molybdophosphats durch Umfällen

ohne Mo-Überschuss verändert wird und welchen Einfluss hier ein kleiner H_3PO_4-Überschuss auf dieselbe ausüben kann. Für die hier in Frage stehenden Punkte wurden 10,1 g (5 mMol) des gelben Niederschlages in 200 ml 1 m NH_3 +250 ml Wasser gelöst. Die Lösung wurde auf 50° erwärmt, in einen Thermostat von gleicher Temperatur gesetzt, 50 ml 5 m HNO_3 zugesetzt und danach 1 min lang umgerührt. Die Konzentrationen waren mithin bei der Ausfällung $mHNO_3 = 0{,}1$ und $mNH_4NO_3 = 0{,}4$. Nach 1 Stde. wurde der Niederschlag abfiltriert und in der am Anfang dieses Kapitels beschriebenen Weise behandelt. Derselbe Versuch wurde unter Zusatz von 1 mMol H_3PO_4 wiederholt.

Von diesen Niederschlägen wurden 1 g-Portionen eingewogen, in denen Mo bestimmt wurde, und zwar teils nach Waschen mit angesäuerter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung zur Entfernung von Nitratspuren, teils nach Umfällen bei $mMo = 0{,}02$ und $mHNO_3 = 0{,}8$ gemäss Kap. 4 (D). Fanden keine Veränderungen in der Zusammensetzung des Niederschlages statt, so müssten diese Analysen dasselbe Resultat ergeben. In der folgenden Zusammenstellung der Ergebnisse geben die Ziffern $KMnO_4$-Lösung in ml je g eingewogenen Niederschlages an.

	Umfällen ohne Zusatz:		*Umfällen bei $mH_3PO_4 = 0{,}002$:*	
	Mo-Best., direkt	*Mo-Best., nach Wieder-Umfällen*	*Mo-Best., direkt*	*Mo-Best., nach Wieder-Umfällen*
	45,36	45,38	45,65	45,75
	45,39	45,42	45,62	45,74
	45,40	45,43	45,63	45,69
Mittelw.:	*45,38*	*45,41*	*45,63*	*45,73*

Aus unbekanntem Grunde waren die zufälligen Fehler bei diesen Bestimmungen recht gross, weshalb sich nicht mit Sicherheit entscheiden lässt, ob eine Veränderung in der Zusammensetzung des Molybdophosphats bei Umfällung ohne Zusatz von H_3PO_4 eingetreten ist. Die Analysen zeigen als Mittelwert einen H_3PO_4-Überschuss von 0,07 %. Bei Umfällung in Gegenwart von H_3PO_4 stellt sich dagegen eine deutliche Zunahme im H_3PO_4-Gehalt ein, nämlich um 0,22 %. Inwieweit letztere auf Sorption von H_3PO_4 oder auf konstitutiver Verminderung des Mo-Gehaltes im Niederschlag beruht, lässt sich schwer entscheiden.

Zugleich boten diese Versuche eine Gelegenheit, die Richtigkeit der in Kap. 3 aufgestellten Hypothese, dass die Löslichkeit des Molybdophosphats bei H_3PO_4-Überschuss steigt, durch Bestimmung der Mo-Menge im Filtrat der beiden ursprünglichen Niederschläge zu prüfen. Das Filtrat wurde eingedampft, NH_4-Salze wurden mit HNO_3-HCl oxydiert, der Rückstand in H_2SO_4 gelöst und danach HNO_3 abgeraucht. Mo-Bestimmungen ergaben

bei der Umfällung ohne H_3PO_4-Zusatz: 0,46 mMol Mo;
» » » mit » » : 1,25 » »,

womit sich also jene Hypothese als richtig erweist.

Teil III. Analytisch wichtige Eigenschaften beim Ammoniummolybdophosphat.

Kap. 7. Die relative Löslichkeit des Ammoniummolybdophosphats in bestimmten Waschflüssigkeiten.

Das Waschen des Ammoniummolybdophosphats lässt sich mit einer grösseren Anzahl verschiedener Waschflüssigkeiten vornehmen. Nach HUNDESHAGEN sind schwach angesäuerte, kalte wie warme Lösungen von NH_4NO_3 oder NH_4Cl besonders geeignet, wobei die Konzentration etwa 5 % betragen soll. Als nächstgeeignet folgen angesäuerte, 5—10 %ige $(NH_4)_2SO_4$-Lösung sowie kalte, 1—2 %ige HNO_3 oder HCl. Auch kalte, neutrale Lösungen von NH_4NO_3 oder NH_4Cl, sowie auch eiskaltes Wasser sind nach H. anwendbar, während beim Waschen mit Wasser von Zimmertemperatur der Niederschlag leicht durch das Filter geht. HUNDESHAGEN scheint sich bezüglich dieser Angaben auf qualitative Versuche zu stützen.

Im allgemeinen hat man sich für das ursprünglich von RICHTERS vorgeschlagene Waschen mit schwach angesäuerter NH_4NO_3-Lösung oder auch für Waschen mit Wasser entschieden.

Quantitative Bestimmungen der Löslichkeit des gelben Niederschlages liegen nur in wenigen Fällen vor. So hat etwa JÖRGENSEN (1905) die Löslichkeit in Wasser zu bestimmen versucht, hierbei aber gefunden, dass sich das Löslichkeitsgleichgewicht sehr langsam einstellt, weshalb die entsprechenden Resultate nicht als endgültig zu betrachten sind. Nach J. ist die Löslichkeit in Wasser grösser als in einer Lösung von 1 % HNO_3 und 5 % NH_4NO_3.

Nach CHESNEAU beträgt die Löslichkeit je Liter Wasser von 15° 0,029 g Ammoniummolybdophosphat, während sie in Lösungen von NH_4NO_3 bzw. HNO_3 um ein Mehrfaches grösser ist.

Systematische Versuche, die für eine Waschflüssigkeit geeignetste Azidität zu ermitteln, liegen m. W. nicht vor.

Eigene Versuche bestätigten die Angabe JÖRGENSENS, dass sich das Löslichkeitsgleichgewicht sehr langsam einstellt. Bei kontinuierlichem Schütteln von 5 g Molybdophosphat mit 500 ml Wasser oder HNO_3-NH_4NO_3-Lösung war das Gleichgewicht nach 10 Tagen noch nicht erreicht. Indes ist auch die Ausführung wirklicher Löslichkeitsbestimmungen gar nicht nötig, um eine Wahl zwischen verschiedenen Waschflüssigkeiten treffen zu können. Rein analytisch gesehen sind sogar relative Löslichkeitsbestimmungen, deren Ausführung den Anforderungen der Praxis hinreichend nahekommt, von grösserem Wert.

Für jede der folgenden Bestimmungen wurde 0,50 g von nach Kap. 6 dargestelltem Molybdophosphat eingewogen, in ein 200 ml-Becherglas übergeführt und nach Zusatz von 50 ml Waschflüssig-

keit von 20° 10 min lang mit einem von einem Synchronmotor getriebenen Rührer umgerührt. Die Lösung wurde durch ein Filterstäbchen abgesaugt, was 30—45 sek in Anspruch nahm. Dem Filtrat wurden 25 ml zur kolorimetrischen Mo-Bestimmung nach Kap. 1 (D) entnommen, während der Rest zur pH-Bestimmung diente.

Tab. 26. *Relative Löslichkeit des Ammoniummolybdophosphats bezügl. Mo in NH_4NO_3-HNO_3-Lösungen.*

Temp. 20°.

$mHNO_3$	Ammoniumnitratkonzentration = 0,00 m		0,01 m		0,1 m		1 m	
	pH	µMol Mo / Liter	pH	µMol Mo / Liter	pH	µMol Mo / Liter	pH	µMol Mo / Liter
0,000	3,85	47	—	—	3,52	48	—	—
0,001	3,24	21	3,00	17	3,00	27	—	—
0,003	2,64	20	2,55	16	2,55	20	2,57	38
0,01	2,09	22	2,04	18	2,05	17	2,06	22
0,02	1,75	24	1,73	20	1,78	18	1,75	19
0,04	1,47	28	1,48	23	1,46	20	1,48	16
0,08	1,18	33	—	—	1,16	24	1,15	18
0,16	0,89	40	—	—	0,88	30	0,85	21

Tab. 26 und Fig. 12 bringen die Resultate dieser Versuche. Bei einem gewissen pH-Wert ergibt sich ein Löslichkeitsminimum, dessen Lage sich mit zunehmender Ionenstärke in Richtung eines niedrigeren pH verschiebt. Das Ammoniummolybdophosphat lässt sich also offenbar als ein Ampholyt betrachten, dessen Löslichkeitsminimum sich infolge der Veränderung der Aktivitätskoeffizienten bei zunehmender Ionenstärke gegen einen niedrigeren pH-Wert verschiebt. Bei zunehmender mNH_4NO_3 nimmt der Krümmungsradius im Punkt des Minimums ab.

Bei verschiedenen mNH_4NO_3 ist der Unterschied in der relativen Löslichkeit unbedeutend. Bei der Behandlung des Niederschlages mit HNO_3-Lösungen findet, wie später zu zeigen sein wird, ein Austausch der NH_4^+-Ionen des Niederschlages mit H^+-Ionen statt, weshalb mNH_4NO_3 in Wirklichkeit nicht Null ist. Die relative Löslichkeit in Wasser ist 2—3mal so gross wie die Minimallöslichkeit in den NH_4NO_3-HNO_3-Lösungen.

Ein Vergleich der relativen Löslichkeiten in angesäuerten Lösungen von NH_4NO_3, NH_4Cl und $(NH_4)_2SO_4$ (Tab. 27) zeigt, dass diese um die Minimalpunkte praktisch gleich sind. Hierbei ist zu bemerken, dass man für Erzielung desselben pH-Wertes in Nitrat- und Sulfatlösungen ungefähr die doppelte Äquivalentkonzentration von H_2SO_4 als von HNO_3 anzuwenden hat.

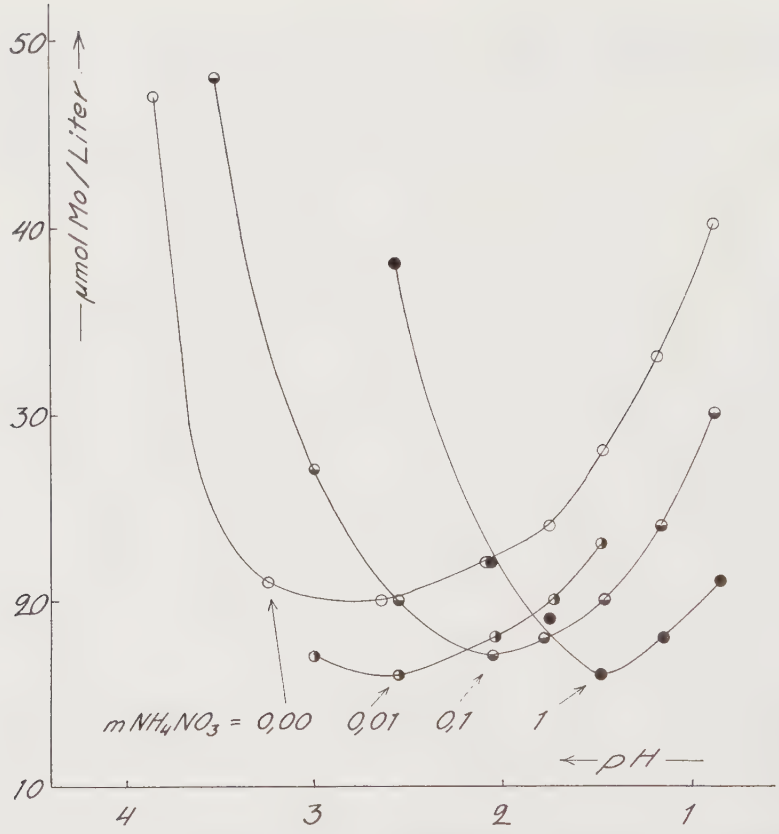


Fig. 12. *Relative Löslichkeit des Ammoniummolybdophosphats bezügl. Mo in HNO_3-NH_4NO_3-Lösungen.* Temp. 20°.

Tab. 27. *Relative Löslichkeit des Ammoniummolybdophosphats in Lösungen verschiedener Ammoniumsalze.*

Temp. 20°.

mSäure	HNO_3 + 0,1 m NH_4NO_3		HCl + 0,1 m NH_4Cl		H_2SO_4 + 0,05 m $(NH_4)_2SO_4$	
	pH	μMol Mo / Liter	pH	μMol Mo / Liter	pH	μMol Mo / Liter
0,001	3,00	27	3,00	31	—	—
0,002	—	—	—	—	2,75	22
0,003	2,55	20	2,55	21	—	—
0,005	—	—	—	—	2,37	19
0,01	2,05	17	2,04	19	2,06	19
0,02	1,78	18	1,76	19	1,77	20
0,04	1,46	20	1,45	20	1,43	23
0,08	1,16	24	—	—	1,13	32
0,16	0,88	30	—	—	0,83	36

Tab. 28. *Veränderung der relativen Löslichkeit des Ammoniummolybdophosphats bei wiederholten Waschungen.*

Anzahl Waschungen	µMol Mo/Liter bei Waschg. mit		
	H_2O	0,003 m HNO_3	0,1 m NH_4NO_3, 0,01 m HNO_3
1	47	17	17
2	39	17	14
3	38	19	12
4	37	19	11

Die Veränderung der relativen Löslichkeit bei wiederholten Waschungen geht aus Tab. 28 hervor. Die Werte ergaben sich in der Weise, dass der Niederschlag nach dem ersten Waschen und Filtrieren mit neuen 50 ml Waschflüssigkeit vom Filterstäbchen in das Becherglas hinuntergespült, danach aufs neue 10 min lang umgerührt, durch dasselbe Filterstäbchen filtriert wurde usw.

Bei Waschen mit Wasser und — in noch höherem Grad — mit der sauren NH_4NO_3-Lösung nimmt die relative Löslichkeit mit zunehmender Anzahl Waschungen ab; dies ist auch zu erwarten, da sie u. a. eine Funktion der Berührungsoberfläche ist und die kleineren Partikeln mit ihrer verhältnismässig grösseren Berührungsfläche zuerst verbraucht werden. In gleiche Richtung wirkt natürlich die grössere Löslichkeit der kleineren Partikeln. Waschen mit 0,003 m HNO_3 führt dagegen eher zu einer mit der Anzahl Waschungen zunehmenden relativen Löslichkeit. Wie bereits oben hervorgehoben, findet ein Austausch der NH_4^+-Ionen des Niederschlags mit den H^+-Ionen der Lösung statt, weshalb der Niederschlag einen anderen Charakter erhält; offenbar hat diese Veränderung eine Zunahme der relativen Löslichkeit zur Folge.

Bisher wurde hier nur das gelöste Molybdän bestimmt, da dieses von analytischem Gesichtspunkte aus am wichtigsten ist. Der wasserfreie Niederschlag besteht zu 92 % aus MoO_3; ob man nun die Niederschlagsmenge gravimetrisch oder massanalytisch bestimmt, so ist doch in der Hauptsache MoO_3 das zu bestimmende. Soll das Salz durch Umfällen gereinigt werden, so ist es dagegen von Bedeutung, die beim Waschen in Lösung gehende H_3PO_4-Menge zu kennen. Zu diesem Zwecke wurden nun auch Bestimmungen der relativen H_3PO_4-Löslichkeit in solchen Lösungen vorgenommen, welche die geringste relative Mo-Löslichkeit gaben. Die Extraktionen wurden ganz wie zuvor ausgeführt. H_3PO_4 wurde im Extrakt nach Zinzadzes Modifikation der $SnCl_2$-Methode kolorimetrisch bestimmt. Lösungen, die NH_4NO_3 und HNO_3 enthielten, wurden dabei zunächst zur Trockene verdampft, worauf die NH_4-Salze mit HNO_3-HCl oxydiert wurden. Der zur Trockene eingedampfte, kaum sicht-

bare Rückstand wurde in 1 ml 1 m NaOH gelöst, mit H_2SO_4 in der von ZINZADZE angegebenen Menge angesäuert und danach H_3PO_4 bestimmt. Die gefundenen Werte sind folgende:

Waschflüssigkeit:	*µMol H_3PO_4/Liter*
H_2O	0,6
0,003 m HNO_3	0,8
0,01 m NH_4NO_3, 0,003 m HNO_3	$< 0,1$
0,1 m NH_4NO_3, 0,01 m HNO_3	$< 0,1$
1 m NH_4NO_3, 0,04 m HNO_3	$< 0,1$
0,1 m NH_4Cl, 0,01 m HCl	$< 0,1$
0,05 m $(NH_4)_2SO_4$, 0,01 m H_2SO_4	0,2

Ein Vergleich dieser Werte mit den zuvor gefundenen Mo-Gehalten zeigt, dass das Verhältnis Mo:P in der Lösung bedeutend grösser als 12:1 ist, was auf eine Zersetzung der Verbindung durch das Lösungsmittel deutet. In den angesäuerten NH_4-Salzlösungen ist die relative Löslichkeit bezüglich H_3PO_4 so klein, dass sie für analytische Zwecke vernachlässigt werden kann.

Da sich das Löslichkeitsgleichgewicht bei Zimmertemperatur sehr langsam einstellt, muss folglich die relative Löslichkeit mit der Temperatur steigen. Bei Waschen von 0,50 g-Portionen des Salzes mit 5×10 ml von 0,25 m NH_4NO_3, 0,02 m HNO_3 ergaben sich bei

20°: 9,5 µMol Mo/Liter
50°: 22 » »
100°: 29 » » .

Die Zunahme der relativen Löslichkeit ist also nicht grösser, als dass man nötigenfalls den Niederschlag mit warmer Waschflüssigkeit waschen könnte. Bei Waschen mit kochendem Wasser dagegen zersetzt sich der Niederschlag und passiert das Filter.

Mehrere Autoren, unter ihnen NEUBAUER & LÜCKER (1912), STUTZER (1919) und v. ENDREDY, haben den Niederschlag zwecks dessen schnellerer Trocknung mit Äthanol oder Azeton gewaschen. Nach CHESNEAU beträgt die Löslichkeit in 95 %igem Äthanol 0,192 g Ammoniummolybdophosphat je Liter. Da auch diese Trocknungsmethoden hier geprüft werden sollten, wurden Versuche zur Bestimmung der relativen Löslichkeit in den besagten Lösungsmitteln ausgeführt. Mit gleicher Methodik wie zuvor, wobei jedoch Mo nach Eindampfen der Lösung und Auflösung des Rückstandes in NaOH-Lösung bestimmt wurde, ergaben sich folgende Resultate: Relative Löslichkeit in

95 Vol.%igem Äthanol: 1,7 µMol Mo/Liter
Azeton : 2,7 » »

Die relative Löslichkeit ist in diesen Fällen also 5—10mal kleiner als die Minimallöslichkeit in den angesäuerten NH_4-Salzlösungen.

Die bei den hier in Frage stehenden Löslichkeitsversuchen gelöste Menge ist ungefähr von der Grössenordnung, wie sie sich bei gewöhnlichem Waschen eines grösseren Niederschlags unter Filtration mit Filterstäbchen oder Filtertiegel erwarten lässt. Bei Waschen von 1 g-Portionen des Niederschlags mit 5 × 5 ml Lösung, ausgeführt wie bei einer gewöhnlichen Analyse, ergaben sich folgende Werte:

Waschflüssigkeit:	*Gelöst, µMol Mo:*
Wasser	0,67
CO_2-haltiges Wasser	0,80
0,1 m NH_4NO_3, 0,01 m HNO_3	0,55
0,05 m $(NH_4)_2SO_4$, 0,01 m H_2SO_4	0,59

Durchschnittlich lösten sich also 0,65 µMol Mo in 25 ml Waschflüssigkeit, was 26 µMol Mo/Liter entspricht. 1 g des Niederschlags enthält ungefähr 6 mMol Mo, weshalb sich der Verlust auf etwa 0,01 % beläuft. Bei Waschen eines kleineren Niederschlages wird die gelöste Menge infolge der verminderten Berührungsoberfläche ebenfalls kleiner. So ergaben sich bei einer wie oben mit Wasser gewaschenen 0,1 g-Portion des Salzes 0,09 µMol Mo im Filtrat. Der hierdurch verursachte Fehler beträgt ca. 0,015 %.

Kap. 8. Die sorptiven Eigenschaften des Ammoniummolybdophosphats.

A. Sorption von Molybdänsäure.

In Kap. 4 wurde gezeigt, dass bei genügend grossem Mo-Überschuss in der Lösung das Verhältnis Mo : P im Niederschlag 12 : 1 übersteigt, sowie weiter in Kap. 5, dass ein Mo-Überschuss auch einen NH_3-Überschuss im Gefolge hat. Dies kann an der Bildung einer neuen Phase oder an Mitausfällung von Molybdänsäure und Ammonium liegen. Unter Mitausfällung fassen wir dabei alle Möglichkeiten einer Zunahme des Mo- und NH_3-Gehaltes des Niederschlages zusammen, und zwar eben gerade mit Ausnahme der Bildung einer neuen Phase. Zur Mitausfällung zählen daher Sorption, sowie weiter Okklusion von Fremdstoffen bei Zuwachs der Primärpartikeln, die entweder als mechanische Einschliessung oder als Bildung fester Lösungen auftritt.

Salpetersaure Mo-Lösungen sind ausser bei sehr niedrigen Mo-Konzentrationen instabil. Eine altbekannte Tatsache ist, dass zur Analyse bestimmte, ziemlich konzentrierte Mo-Lösungen bei ihrer Aufbewahrung einen als Molybdänsäure angesehenen Niederschlag absetzen. Diese Ausfällung wird durch hohe Temperatur beschleu-

nigt, — nach Wöhler & Engels (1910) ebenfalls durch Anwesenheit von selbst kleinen WO_3-Mengen. Kitajima schüttelte Mo-Lösungen von verschiedener HNO_3-Konzentration 1 Stde. lang bei 60° und fand, dass weisse Niederschläge, angeblich Molybdänoxyd, stets bei genügend hoher Mo-Konzentration gebildet wurden, dass aber ein Gebiet mit einem Maximum in 4,5 m HNO_3 existierte, wo sich überhaupt keine Niederschläge einstellten. Die Grenze dieses Gebietes hing weiterhin von der NH_4NO_3-Konzentration in der Weise ab, dass sich bei deren Zunahme ein Niederschlag bei niedrigerer Mo-Konzentration bildete.

Eigene Versuche zeigten jedoch, dass sich das Gleichgewicht zwischen der festen Phase und der Lösung äusserst langsam einstellt, weshalb Kitajimas Versuchen nur eine Richtigkeit im Prinzip zugesprochen werden kann. Bei unseren Versuchen wurden die Lösungen im Thermostat bei 50° geschüttelt. mNH_4NO_3 betrug überall 0,4, das Volumen 200 ml. In geeigneten Zeitabständen wurden Lösungsproben entnommen und auf Mo analysiert. Auch wurde ein Versuch unternommen, sich der Gleichgewichtslage in umgekehrter Richtung zu nähern, nämlich die Mutterlauge abzugiessen und das Schütteln mit neuer Lösung von der gewünschten HNO_3- und NH_4NO_3-Konzentration fortzusetzen.

Tab. 29. *Molybdänlösungen von variierender $mHNO_3$, bei 50° geschüttelt.*

$mNH_4NO_3 = 0{,}4$.

$mHNO_3$	mMo zu Anfang d. Vers.	mMo in der Lösung, nach				Niederschl., mit neuer Lösg. geschüttelt. mMo in der Lösung, nach			
		2 Tagen	5 Tagen	9 Tagen	16 Tagen	1 Tag	3 Tagen	4 Tagen	6 Tagen
0,1	0,05	0,0020	0,0013	0,0011	—	—	—	0,0007	0,0007
0,5	0,125	0,0164	0,0078	0,0064	—	—	—	0,0034	0,0036
1	0,15	0,116	0,035	0,024	—	—	—	0,0077	0,0077
2	0,25	—	—	[1]	0,090	0,017	0,018	—	—
4	0,25	—	—	[1]	0,172	0,028	0,029	—	—
8	0,25	—	—	[1]	0,013	0,014	0,014	—	—

[1] Niederschlag erst nach 8 Tagen.

Die Versuchsresultate (Tab. 29) wollen nur ein ungefähres Bild von der Instabilität der Mo-Lösungen vermitteln. Jedoch zeigt ein Vergleich der Endkonzentrationen von Mo mit denjenigen Mo-Konzentrationen, die für die Erzielung eines richtig zusammengesetzten Ammoniummolybdophosphats erforderlich sind, dass letzteres aus Lösungen erhalten werden kann, die bezüglich der Mo-Konzentration wahrscheinlich instabil sind.

In einigen Fällen wurden die weissen Niederschläge abfiltriert, mit Azeton gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Analyse zeigte nur Spuren von HNO_3. Das Verhältnis NH_3:Mo war 1:5—1:6. Die Niederschläge lassen sich daher als Ammoniumpolymolybdate bezeichnen.

Die Bildung einer neuen Phase liess sich bei den in Kap. 4 wiedergegebenen Fällungsversuchen einige Male bei hohen Mo-Konzentrationen beobachten (s. Tab. 9). Nachdem sich das zuerst ausgefällte Molybdophosphat abgesetzt hatte, entstand nach einer Weile eine milchige, langsam an Stärke zunehmende Trübung. Eine andere Phase trat beim Abkühlen schwach saurer (0,1—0,5 m HNO_3) Mo-Lösungen in Form von nadelförmigen Kristallen ein, die ebenfalls NH_3 enthielten.

Das Auftreten einer neuen Phase hat jedoch infolge von Übersättigungsphänomenen eine sprungweise Zunahme der Mo-Menge der Niederschläge zur Folge. Daraus ergibt sich die Annahme, dass die gefundene kontinuierliche Zunahme der Mo-Menge auf Mitausfällung beruhen muss.

Im allgemeinen wurde die Zunahme des Mo-Gehalts als auf Okklusion oder Sorption beruhend angesehen (Baxter, v. Endredy), ohne indessen für das eine oder andere einen Beweis erbracht zu haben.[1] Doch müsste sich die Frage, ob man es mit Sorption oder Okklusion zu tun hat, experimentell entscheiden lassen. Behandelt man Ammoniummolybdophosphat mit Lösungen von variierender Mo-Konzentration, so muss man an sich, wenn Sorption vorliegt, dieselbe Ausbeutekurve erhalten wie bei Fällung in Lösungen von der betreffenden Konzentration. Die Sorption kann auch reversibel und die sorbierte Menge dann mit geeignet zusammengesetzter Lösung eluierbar sein. Liegt dagegen Okklusion vor, so darf die Mo-Menge des Niederschlags bei diesem Versuch nicht steigen, wenn es sich um mechanische Einschliessungen handelt, bzw. sie muss ziemlich langsam steigen, wenn sich eine feste Lösung bildet.

1 g-Portionen von Ammoniummolybdophosphat wurden eingewogen und in 200 ml-Bechergläser übergeführt, 100 ml der auf 50° erwärmten Lösung von variierender mMo zugesetzt. Darauf wurde 1 min lang umgerührt und der Niederschlag nach einstündigem Stehenlassen des Becherglases bei 50° abfiltriert, gewaschen und

[1] Birnbaum & Walden fanden, dass Mo-Überschuss im gelben Niederschlag bei Anwesenheit von selbst kleinen Mengen Kieselsäure auftritt. Sie konnten deshalb den mit dem Alter des Reagens zunehmenden Mo-Überschuss daraus erklären, dass das Reagens Kieselsäure aus der Aufbewahrungsflasche herauslöste. Hierbei verwandten sie eine stark ammoniakalische Molybdatlösung.

Bei eigenen Versuchen, einer in Angriff genommenen Arbeit über H_3PO_4-Bestimmung in Gegenwart von Kieselsäure entnommen, konnte ein Einfluss dieser Säure auf die Zusammensetzung des Niederschlags nicht nachgewiesen werden. Hierbei waren die Versuchsbedingungen derart, dass sich in Abwesenheit von Fremdstoffen ein Niederschlag von richtiger Zusammensetzung ergeben müsste. $mSiO_2$ betrug 0,001—0,005.

in seinem Mo-Gehalt bestimmt. Gleichzeitig wurde der Mo-Gehalt des nicht behandelten Salzes bestimmt, wobei 5,934, 5,934 und 5,938, durchschnittlich 5,935 mMol Mo/g erhalten wurden. Tab. 30 und Fig. 13 geben einen Vergleich zwischen den bei diesem Versuch und den bei Ausfällung aus Lösungen von derselben Konzentration erhaltenen Resultaten.

Tab. 30. *Vergleich zwischen der bei Sorptionsversuchen aufgenommenen Mo-Menge und dem durch Fällung bei gleichen Konzentrationen erhaltenen Mo-Überschuss. mMo variiert.*

Eingewogenes Sorbens: 5,935 mMol Mo/g. $mHNO_3 = 0{,}8$, $mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Zeit 1 Stde., Temp. 50°.

mMo	Mo, gefunden bei Sorpt.-Vers.		Mo-Überschuss bei Fällung, Tab. 9, %
	mMol Mo / g Sorbens	Sorption in % des Sorbens	
0,02	5,934	—0,02	0,00
0,04	5,940	0,08	0,28
0,08	5,974	0,66	0,95
0,12	6,005	1,18	1,48
0,16	6,030	1,60	1,95

Die Übereinstimmung der Sorptionskurve mit der Ausbeutekurve ist ziemlich gut, obwohl beim Sorptionsversuch nicht ganz soviel MoO_3 aufgenommen wurde wie beim Ausfällungsversuch. Dies mag sich aus dem intimeren Kontakt zwischen Niederschlag und Lösung erklären, der vor dem beim Ausfällungsprozess stattfindenden Zusammenschluss der Primärpartikeln zu Sekundäraggregaten vorhanden ist.

Inwieweit die Sorption in diesem Fall gegen ein Maximum geht, lässt sich nicht untersuchen, da bei höheren Mo-Konzentrationen Ammoniumpolymolybdate ausfallen. Jedoch zeigt die Kurve eine Tendenz, sich zur Konzentrationsachse hin zu krümmen. Ihr Verlauf bei $mMo = 0$ lässt sich natürlich infolge der Löslichkeit des Niederschlags nicht verfolgen.

Das oben Gesagte gilt bezüglich der hier in Frage kommenden Punkte auch für entsprechende Versuche bei Variation von $mHNO_3$. Bei diesen Versuchen kam ein neues Molybdophosphat-Präparat zur Anwendung, das ganz wie das vorige, also gemäss Kap. 6, hergestellt war. Zwei Mo-Bestimmungen ergaben 5,938 und 5,935, durchschnittlich 5,937 mMol Mo/g. Die Resultate, verglichen mit entsprechenden Ergebnissen bei Fällungen aus Lösungen von derselben Konzentration, finden sich in Tab. 31 und Fig. 14. In diesem Fall sind die Kurven gegen die Konzentrationsachse stark konvex.

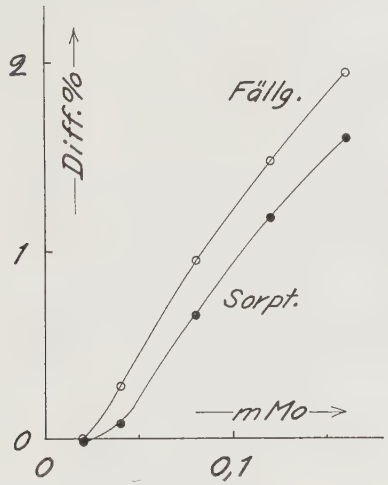


Fig. 13. *Sorption von Mo im Vergleich zu dem unter gleichen Bedingungen bei Fällung erhaltenen Mo-Überschuss.* Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von mMo.

Tab. 31. *Vergleich zwischen der bei Sorptionsversuchen aufgenommenen Mo-Menge und dem durch Fällung bei gleichen Konzentrationen erhaltenen Mo-Überschuss. $mHNO_3$ variiert.*

Eingewogenes Sorbens: 5,937 mMol Mo/g. mMo = 0,08, mNH_4NO_3 = 0,4, Zeit 1 Stde., Temp. 50°.

$mHNO_3$	Mo, gefunden bei Sorpt.-Vers.		Mo-Überschuss bei Fällung, Tab. 9, %
	mMol Mo / g Sorbens	Sorption in % des Sorbens	
0,4	6,081[1]	2,46	3,05
0,8	5,980	0,72	0,95
1,2	5,945	0,13	0,25
1,6	5,940	0,05	0,08
2,0	5,936	−0,02	0,02
2,4	5,935	−0,03	−0,03

[1] Versuch, ausgeführt mit Präparat von Tab. 30, Gehalt 5,935 mMol Mo/g.

Die Schnelligkeit der Sorption wurde mit derselben Methodik wie oben untersucht (Tab. 32). Schon nach 1 min hatte die Sorption 80 % erreicht und war innerhalb von 15 min vollständig. Doch ist in diesem Zusammenhang daran zu erinnern, dass der Mo-Überschuss nach Tab. 14—16 mit der Zeit langsam steigt, für welche Tatsache Verf. keine einleuchtende Erklärung finden konnte.

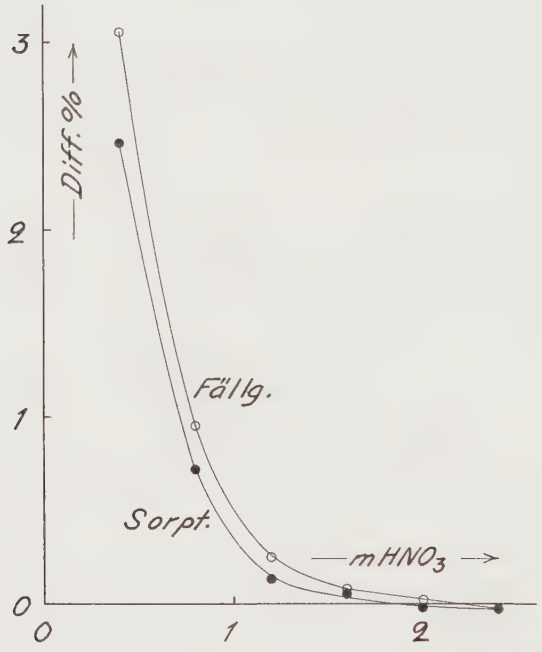


Fig. 14. *Sorption von Mo im Vergleich zu dem unter gleichen Bedingungen bei Fällung erhaltenen Mo-Überschuss.* Differenz gegenüber dem berechneten Wert als Funktion von $mHNO_3$.

Tab. 32. *Schnelligkeit der Sorption.*

Eingewogenes Sorbens: 5,935 mMol Mo/g. mMo = 0,08, $mHNO_3$ = 0,4, mNH_4NO_3 = 0,4, Temp. 50°.

Zeit, min	Gef., mMol Mo / g Sorbens	Sorption in % des Sorbens
1	6,054	2,00
15	6,082	2,48
30	6,076	2,36
60	6,081	2,46

Um zu ermitteln, in welchem Masse die Sorption auf der Korngrösse beruht, kamen folgende Versuche zur Ausführung. Niederschläge von richtig zusammengesetztem Molybdophosphat wurden durch Fällen in 1,6 m bzw. 0,4 m NH_4NO_3 feinkörnig bzw. grobkörnig erzeugt. Diese Niederschläge wurden mit Filterstäbchen abfiltriert, und unmittelbar danach die auf 50° erwärmten, in Tab. 33 angegebenen Lösungen zugesetzt, die so gewählt waren, dass eine starke

Sorption stattfinden musste. Hierauf wurde 1 min lang umgerührt und nach 30 min der Niederschlag abfiltriert, gewaschen und analysiert.

Tab. 33. *Abhängigkeit der Sorption von der Korngrösse.*
0,5000 mMol H_3PO_4, mMo = 0,12, Ausfällungszeit 1 Stde., Sorptionszeit 30 min, Temp. 50°, Vol. 100 ml.

Fällungsbedingungen		Mo-Menge d. Niederschl. nach Tab. 13, mMol	Sorptionsbedingungen		Gef., mMol Mo	Mo-Überschuss, %	Mo-Überschuss bei Fäll.-Vers. nach Tab. 13, %
$mHNO_3$	mNH_4NO_3		$mHNO_3$	mNH_4NO_3			
2,8	0,4	6,001	0,8	1,6	6,151	2,52	3,4
»	»	»	»	0,4	6,059	0,98	1,5
»	1,6	6,004	»	1,6	6,169	2,82	3,4
»	»	»	»	0,4	6,061	1,02	1,5

Wie die Versuchsresultate in Tab. 33 zeigen, ist der Unterschied in dem Sorptionsvermögen bei den beiden Korngrössen unbedeutend und die Sorption so gut wie ganz von der Zusammensetzung der Lösung abhängig. Es ist daher anzunehmen, dass die Sorption nicht nur bei den äusseren Kristalloberflächen haltmacht, sondern auch bis zu den inneren Gitterflächen vordringt.

Aus den soeben beschriebenen Versuchen geht hervor, dass die Mitausfällung zumindest grösstenteils auf Sorption beruht. Ist letztere reversibel, so muss der durch sie verursachte Analysenfehler durch Waschen des Niederschlages mit geeigneter Lösung geheilt werden können, — etwa mit einer solchen Lösung, in der die Ausfällung ohne das Eintreten einer Sorption vollständig ist. Vorbereitende Versuche mit einer Lösung, die 0,08 m an Mo, 0,4 m an NH_4NO_3 und 2,4 m an HNO_3 war sowie eine Temperatur von 50° besass, zeigten eine in der Tat reversible Sorption, aber eine ziemlich langsam vor sich gehende Elution. Jedoch muss die Schnelligkeit der Elution mit steigender Temperatur zunehmen, weshalb Versuche zur Feststellung der bei 80°—100° geeignetsten Elutionslösung angestellt wurden. Für letztere ist vor allem zu fordern, dass in ihr die Löslichkeit des Molybdophosphats vernachlässigt werden kann.

1 g-Portionen von Ammoniummolybdophosphat, dessen Mo-Gehalt auf 5,929, 5,929 und 5,934, durchschnittlich 5,931 mMol Mo/g bestimmt worden war, wurden eingewogen und in 200 ml-Bechergläser übergeführt. Nach Zusatz von 100 ml der bis zum Sieden erwärmten Elutionslösung wurde der Becher, mit einem Uhrglas überdeckt, auf kochendes Wasserbad gestellt. Der Inhalt wurde während der 5 min langen Versuchszeit 4mal umgerührt, worauf filtriert, gewaschen und die Mo-Menge des Niederschlags in gewohnter Weise bestimmt wurde. Die Resultate finden sich in Tab. 34.

Tab. 34. *Behandlung von Ammoniummolybdophosphat mit verschiedenen Elutionslösungen.*

$mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Zeit 5 min, Temp. 80°—100°, Vol. 100 ml. Benutztes Präparat: 5,931 mMol Mo/g.

mMo = 0,000			mMo = 0,001			mMo = 0,01		
$mHNO_3$	Gef., mMol Mo / g Einwage	Diff., %	$mHNO_3$	Gef., mMol Mo / g Einwage	Diff., %	$mHNO_3$	Gef., mMol Mo / g Einwage	Diff., %
0,02	5,928	−0,05	0,02	5,960	0,49	0,5	5,948	0,29
0,05	5,924	−0,12	0,05	5,947	0,27	1,0	5,931	0,00
0,1	5,917	−0,24	0,1	5,929	−0,03	2,0	5,928	−0,05
1,0	5,900	−0,52	1,0	5,919	−0,20	4,0	5,925	−0,10

Um die Löslichkeit des Niederschlages nicht ins Gewicht fallen zu lassen, muss das Verhältnis mMo : $mHNO_3$ bei der hier verwandten mNH_4NO_3 ungefähr 1:100 betragen. Nimmt mNH_4NO_3 ab, so steigt die Löslichkeit auf das beträchtlichste. So ergaben sich bei einer Lösung mit mMo = 0,01 und $mNH_4NO_3 = 0{,}01$ folgende Verluste

bei $mHNO_3 = 0{,}5$: 0,46 %
» » = 1 : 1,5 %.

Da sich mit mMo = 0,01 besser als mit mMo = 0,001 arbeiten lässt, weil die erstere Lösung eine grössere Aufnahmekapazität für sorbiertes MoO_3 besitzt, kamen einige weitere Versuche mit dieser Lösung bei verlängerter Zeitdauer zur Ausführung.

Tab. 35. *Behandlung von Ammoniummolybdophosphat mit verschiedenen Elutionslösungen.*

mMo = 0,01, $mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Temp. 80°—100°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml. Benutztes Präparat: 5,931 mMol Mo/g.

$mHNO_3$	Gef., mMol Mo / g Einwage	Diff., %
1	5,933	0,03
»	5,932	0,02
2	5,926	−0,08
»	5,926	−0,08
3	5,925	−0,10
»	5,919	−0,20
4	5,911	−0,34
»	5,901	−0,51

Die Resultate in Tab. 35 bestätigen die Richtigkeit der vorhergehenden Versuche. Durch Interpolation ergibt sich aus den Tabellenwerten, dass bei Elution mit einer Lösung, die 0,01 m an Mo und 0,4 m an NH_4NO_3 ist, $mHNO_3$ 1,25 betragen muss.

Mit H_2SO_4-Lösungen lässt sich die Elution wegen der in Kap. 4 (G) dargelegten Umstände nicht ausführen. Dagegen müsste die Elution mit HCl-Lösungen durchführbar sein. Mit gleicher Versuchsmethodik wie zuvor wurde das Verhalten des Molybdophosphats bei Behandlung mit Lösungen von der Zusammensetzung $mMo = 0{,}01$, $mNH_4Cl = 0{,}4$ und variierender mHCl untersucht.

Tab. 36. *Behandlung von Ammoniummolybdophosphat mit HCl-Elutionslösungen.*

$mMo = 0{,}01$, $mNH_4Cl = 0{,}4$, Temp. 80°—100°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml. Benutztes Präparat: 5,931 mMol Mo/g.

mHCl	Gef., mMol Mo / g Einwage	Diff., %
0,5	5,952	0,35
»	5,951	0,34
0,75	5,933	0,03
»	5,931	0,00
1[1]	5,933	0,03
»	5,930	−0,02
1,25	5,931	0,00
»	5,924	−0,12
2	5,903	−0,47
»	5,905	−0,44
4	5,020	−15

[1] Ein weiterer Versuch von 30 min ergab 0,04 % Verlust.

Aus den Resultaten in Tab. 36 geht hervor, dass die geeignetste Elutionslösung 0,75 m an HCl sein muss, wenn $mMo = 0{,}01$ und $mNH_4Cl = 0{,}4$ ist.

Mit diesen als geeignet befundenen Elutionslösungen wurden nunmehr Elutionsversuche ausgeführt, um festzustellen, ob eine von ihnen einen entschiedenen Vorteil aufwiese. Hierbei wurde so vorgegangen, dass 0,5000 mMol H_3PO_4 bei 50° aus einer Lösung mit $mHNO_3 = mNH_4NO_3 = 0{,}4$ und $mMo = 0{,}08$ gefällt wurde. Der Niederschlag enthielt nach Tab. 9 einen Mo-Überschuss von 3,1 %. Nachdem der Niederschlag abfiltriert und zweimal mit der siedend heissen Elutionslösung gewaschen war, wurde er mit 100 ml siedender Elutionslösung versetzt und verschiedene Zeiten lang ohne Umrühren auf Wasserbad stehengelassen. Dabei verblieb das Filterstäbchen im Becherglas. Der Niederschlag wurde abfiltriert und sein Mo-Gehalt bestimmt.

Tab. 37 zeigt, dass die beiden Lösungen in ihren eluierenden Eigenschaften ziemlich gleichwertig sind, womöglich mit einem kleinen Ausschlag zugunsten der HNO_3-Elutionslösung. Letztere kam denn auch im weiteren Verlauf der Versuche zur Anwendung.

Tab. 37. *Vergleich der Wirksamkeit von HCl- und HNO_3-Elutionslösungen.*

Berechnete Mo-Menge bei vollst. Elution: 6,000 mMol; Diff. vor Elution: 3,1 %.

Auf Wasserbad, min	HCl-Elution		HNO_3-Elution	
	Gef., mMol Mo	Diff., %	Gef., mMol Mo	Diff., %
0[1]	6,053	0,88	6,035	0,58
5	6,013	0,22	6,011	0,18
10	6,006	0,10	6,009	0,15
20	6,004	0,07	6,004	0,07
40	6,005	0,08	6,002	0,03

[1] i. e. nach 2 Waschungen mit der Elutionslösung.

Der Niederschlag muss sich bei Umrühren während der Behandlung schneller eluieren lassen. Zwei wie im vorigen Versuche hergestellte Niederschläge wurden 5 bzw. 10 min lang eluiert und während dieser Zeiten dann und wann umgerührt. In dem einen Falle ergaben sich 6,005 mMol Mo, Diff. = 0,08 %, im anderen Falle 6,002 mMol Mo, Diff. = 0,03 %.

Der Mo-Überschuss im oben verwandten Niederschlag ist einer der grössten in Abwesenheit von Fremdstoffen erhaltenen, wenn man von den Fällen absieht, wo sich Polymolybdate abscheiden. Die Bildung der letzteren lässt sich jedoch leicht mit blossem Auge beobachten. Für alle übrigen Fälle ist deshalb anzunehmen, dass sich ein Niederschlag mit richtiger Zusammensetzung folgendermassen erhalten lässt: er wird einigemal mit der siedend heissen Elutionslösung gewaschen, die 0,01 m an Mo, 1,25 m an HNO_3 und 0,4 m an NH_4NO_3 sein soll, wird mit 100 ml derselben versetzt und auf kochendem Wasserbad 40 min lang ohne Umrühren bzw. 10 min lang unter 3- oder 4maligem Umrühren stehengelassen.

Selbstverständlich lässt sich die technische Ausführung der Elution variieren. Schon der Umstand, dass der Mo-Überschuss im hier untersuchten Niederschlag bei zwei Waschungen mit der Elutionslösung von 3,1 % auf 0,58 %, also auf ein Fünftel seines ursprünglichen Wertes sank, gibt an die Hand, dass sich die Elution in den meisten Fällen nur durch Waschen zu einer vollständigen machen lässt. Dies zeigt auch folgender Versuch: 0,5000 mMol H_3PO_4 wurden bei 50° aus Lösungen mit mHNO_3 = 2 und mNH_4NO_3 = 0,4 gefällt, während mMo variierte. Die Fällungszeit betrug 1 Stde. Nach Filtration wurde der Niederschlag 1mal mit Wasser, 5mal mit siedend heisser Elutionslösung, dann wiederum 1mal mit Wasser und 4mal mit 0,05 m $(NH_4)_2SO_4$, 0,01 m H_2SO_4 gewaschen. Die Resultate finden sich in Tab. 38, wo auch vergleichshalber die Diffe-

renzen gegenüber den Werten gebracht werden, die der Niederschlag im Falle fehlender Elution aufgewiesen hätte. Diese Differenzen ergaben sich — teilweise durch Interpolation — aus Tab. 9.

Tab. 38. *Elution von Molybdophosphat durch 5maliges Waschen mit siedender Elutionslösung.*

Ausfällung: $mHNO_3 = 2{,}0$, $mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Temp. 50°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml. Berechnete Mo-Menge: 6,000 mMol.

mMo bei Fällg.	Gef., mMol Mo	Diff., %	Diff. laut Tab. 9 (ohne Elution), %
0,08	5,998	−0,03	0,02
0,12	6,001	0,02	0,17
0,16	5,998	−0,03	0,29
0,20	6,000	0,00	0,42
0,24	6,001	0,02	0,54
0,32	6,001	0,02	0,88

Bei Fällung in 2 m HNO_3 lässt sich also mMo, sofern der Niederschlag eluiert wird, ohne nachteilige Beeinflussung des Ergebnisses von 0,08 bis 0,32 variieren. Ist die sorbierte Mo-Menge sehr hoch, so lässt sie sich mit einer angemessenen Anzahl Waschungen nicht mehr entfernen. So ergaben sich bei Elution des oben verwandten, 3,1 % Mo-Überschuss aufweisenden Niederschlages

nach 2 Waschungen: 0,58 % Überschuss
» 4 » : 0,30 % »
» 8 » : 0,18 % » .

Bei Behandlung desselben Niederschlages mit Elutionslösung von Zimmertemperatur ergab sich nach 4 Waschungen 2,0 % Überschuss.

Eine weitere, bisher offengelassene Möglichkeit zur Verminderung der sorbierten Mo-Menge besteht darin, den Niederschlag bei niedrigerer Temperatur während längerer Zeit in der Mutterlauge stehenzulassen. Nach dem in Kap. 4 Gesagten ist ja die Sorption bei niedrigerer Temperatur — unter im übrigen gleichbleibenden Umständen — bedeutend geringer. Weiter geht aus Tab. 17 (S. 152) hervor, dass ein solcher Rückgang der Sorption tatsächlich stattfindet, wenn dieser auch so langsam verläuft, dass er für praktische Zwecke nicht in Frage kommt.

In Kap. 4 (B) wurde die Hypothese aufgestellt, dass in 1,6 m NH_4NO_3 erhaltene Niederschläge, die augenscheinlich die richtige Zusammensetzung aufweisen, dennoch das Verhältnis $Mo : P < 12$ haben können, was aber von der Sorption tarniert wird. Hier bietet sich nun eine Gelegenheit, das Gesagte durch Herstellung solcher

Niederschläge und durch deren Behandlung mit Elutionslösung zu prüfen. Die Elution fand 30 min lang auf Wasserbad statt, wobei 1mal umgerührt wurde.

Die Versuchsresultate (Tab. 39) bestätigen obige Hypothese. Wo man bei Fällung aus 1,6 m NH_4NO_3 richtige Resultate erhält, beruht dies also auf wechselseitiger Kompensation zweier Fehler. Bei Elution des Niederschlags ergeben sich dann keine richtigen Werte mehr.

Tab. 39. *Elution von Niederschlägen, erhalten aus 0,5000 mMol H_3PO_4 bei $mMo = 0{,}12$ und $mNH_4NO_3 = 1{,}6$ (nach Tab. 13).*

$mHNO_3$ bei Fällg.	Nach Elution		Diff., ohne Elution, Tab. 13, %
	Gef., mMol Mo	Diff., %	
1,6	5,998	−0,03	—
2,4	5,994	−0,10	0,20
2,8	5,994	−0,10	0,06
3,2	5,994	−0,10	0,05
5,4	5,986	−0,23	−0,22

Niederschläge mit dem Verhältnis Mo : P = 12, die aus 0,4 m NH_4NO_3 stammen, enthalten kein sorbiertes MoO_3. Bei Analyse von 8 eluierten Niederschlägen, bei 50° gefällt und innerhalb des Inflexionsintervalls der Ausbeutekurven belegen, ergab sich ein maximaler positiver Fehler von 0,02 % und ein solcher negativer von 0,03 %.

B. Sorption von Nitrat.

Nach Hundeshagen besitzt das mit verdünnter HNO_3 gewaschene und über $CaCl_2$ bzw. KOH zu konstantem Gewicht getrocknete Ammoniummolybdophosphat die Formel $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$. Hundeshagen führte keine Nitratbestimmungen im Salz aus, sondern gelangte zu dieser in der Literatur häufig zitierten Formel auf indirektem Wege durch Neutralisation des Niederschlages mit NH_3- oder NaOH-Lösung. Andere Autoren wiesen nach, dass das mit Wasser gewaschene Molybdophosphat kleine Nitratmengen enthält. Birnbaum & Walden heben hervor, dass sich diese Nitratmengen nicht durch Waschen mit angesäuerter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung entfernen lassen.

Ebenso zeigte ein von Verf. (Kap. 6) dargestelltes Ammoniummolybdophosphat das Vorhandensein kleiner Nitratmengen. Dies bestätigte sich bei Analyse weiterer in gleicher Weise dargestellter Präparate. Die Anwesenheit dieser kleinen Nitratmengen beruht auf Sorption von NH_4NO_3 oder HNO_3.

Bei der in dieser Arbeit angewandten massanalytischen Mo-Bestimmungsmethode macht sich die Anwesenheit von Nitrat störend bemerkbar. Ein Versuch zwecks Mo-Bestimmung in Gegenwart von Nitrat zeigte, dass der Mehrverbrauch an Permanganat der zugesetzten Nitratmenge ungefähr äquivalent ist. Hieraus geht hervor, dass die Anwesenheit der kleinen Nitratmengen, die vom Niederschlag sorbiert werden, nur bei sehr genauen Analysen stören wird. Bei letzteren lässt sich jedoch alles Nitrat leicht durch Waschen mit einer angesäuerten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung entfernen.

In den folgenden Versuchen (s. Tab. 40) wurden die Niederschläge 1mal mit Wasser und 4mal mit 0,05 m $(NH_4)_2SO_4$, 0,01 m H_2SO_4 gewaschen. Im Rückstand wurde der Nitratstickstoff nach Devarda bestimmt.

Tab. 40. *Nitratbestimmungen in mit 0,05 m $(NH_4)_2SO_4$, 0,01 m H_2SO_4 gewaschenem Ammoniummolybdophosphat.*

0,5000 mMol H_3PO_4. Ausfällung: $mNH_4NO_3 = 0{,}4$, Temp. 50°, Zeit 1 Stde., Vol. 100 ml.

Fällungsbedingungen		Mo-Übersch. nach Tab. 9, %	Verbrauch 0,01 m HCl, ml
mMo	$mHNO_3$		
0,08	0,4	3,1	0,16
»	0,8	0,95	−0,03
»	1,6	0,08	0,13
»	2,4	−0,03	−0,01
0,24	1,6	0,62	−0,01
»	4,8	0,25	−0,08

Aus den Versuchsresultaten geht hervor, dass sich Nitrat — im Gegensatz zu den Angaben von Birnbaum & Walden — in solchermassen behandelten Niederschlägen nicht mit Bestimmtheit nachweisen liess, und dies nicht einmal dann, wenn $mHNO_3$ bei der Ausfällung hoch war. Ein Mo-Überschuss im Niederschlag erschwerte die Entfernung des Nitrates nicht.

Die Möglichkeit, das Nitrat auf diese Weise aus dem Niederschlag zu entfernen, hat die in Kap. 1 (S. 122) beschriebene Vereinfachung des weiteren Analysenverlaufs zur Folge.

C. Sorption von Wasser.

In früheren Arbeiten hat man sich im allgemeinen nicht mit der Frage beschäftigt, ob es Hydrate des Ammoniummolybdophosphats gibt. In der Literatur begegnet man zwar Formeln wie Hundeshagens bereits zitierter oder wie Endredys $(NH_4)_3H_4P(Mo_2O_7)_6 \cdot 4H_2O$; aber bei näherem Zusehen zeigt sich, dass sich diese Formeln

lediglich auf nicht allzu gut übereinstimmende Analysen stützen, während Versuche über das Existenzgebiet jener Hydrate nicht zur Ausführung kamen.

Ferrari & Nanni (1932) fanden bei Röntgenuntersuchungen der Struktur des Molybdophosphats, dass diese beim wasserhaltigen und beim getrockneten Präparat gleich ist, weshalb sie annehmen, dass das Wasser sorptiv gebunden sei.

Von analytischem Standpunkte aus ist natürlich die Frage von grossem Interesse, ob ein Hydrat des Ammoniummolybdophosphats existiert oder in welcher Weise, sofern ersteres nicht der Fall, der Wassergehalt mit dem Wasserdampfdruck variiert. In dieser Richtung kamen Versuche zur Ausführung, bei welchen der Wassergehalt des Salzes bestimmt wurde, nachdem dieses mit der Gasphase über H_2SO_4-Lösungen von bekanntem Wasserdampfdruck ins Gleichgewicht gekommen war.

2 g des über $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + gesätt. Lösg. getrockneten Salzes (Mol.-Gew. 2023,4, S. 161) wurden in ein Wägeglas eingewogen und zusammen mit einem als Tara dienenden gleichen Wägeglas in einen Scheibler-Exsikkator gesetzt. Auf dem Boden des Exsikkators befand sich ein Becherglas mit 100 ml H_2SO_4-Lösung von geeigneter Konzentration. Die Wägegläser wurden auf einem Uhrglas auf ein Dreieck über die Säure gestellt, so dass sie von dieser nicht bespritzt werden konnten. Ausserdem enthielt der Exsikkator ein abgekürztes Hg-Manometer. Der Exsikkator wurde evakuiert, bis die H_2SO_4-Lösung zu sieden begann, oder bis bei grösseren H_2SO_4-Konzentrationen ein Druck von unter 0,5 mm Hg eintrat, und wurde dann in einen Raum von $20{,}0° \pm 0{,}5°$ placiert. Nach angemessener Zeit wurde mit 96 %iger H_2SO_4 getrocknete Luft eingelassen, die Deckel auf die Wägegläser gesetzt und diese gewogen. Gleichgewicht hatte sich in der Regel in kürzerer Zeit als 4 Stdn. eingestellt, so dass ein nach 20 Stdn. erneutes Wägen keine Veränderung ergab. Die Konzentration der Säure wurde nach Ende des Versuchs durch Titration einer abgewogenen Menge mit 1 n NaOH bestimmt.

Zwei Versuchsserien wurden ausgeführt. In dem einen Falle begann die Serie mit Trocknen über P_2O_5 und setzte mit steigendem Wasserdampfdruck bis zu 10 %iger H_2SO_4 fort, während in dem anderen Falle der Versuch auf umgekehrtem Wege vor sich ging. Die relative Feuchtigkeit bei 20° wurde durch Interpolation der von Blake & Greenewalt in *International Critical Tables* für den Totaldruck über H_2SO_4-Lösungen angegebenen Werte berechnet. Der H_2SO_4-Druck kann bei dieser Temperatur und den hier in Frage stehenden Konzentrationen vernachlässigt werden. Das Molekulargewicht des Niederschlags wurde für jeden einzelnen Wasserdampfdruck berechnet und hieraus Mol Wasser/Mol Niederschlag ermittelt, wobei für den wasserfreien Niederschlag der aus der

Formel $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ berechnete Molekulargewichtswert von 1876,5 zur Anwendung kam.

Tab. 41. *Der Wassergehalt des Ammoniummolybdophosphats als Funktion der relativen Feuchtigkeit.*

Temp. 20°.

H_2SO_4 in der Lösg., %	Rel. Feuchtigk., %	trocken → feucht		feucht → trocken	
		Mol.-Gew.	Mole H_2O	Mol.-Gew.	Mole H_2O
10,56	94,3	2035,2	8,82	2036,1	8,86
25,5	81,0	2032,8	8,68	2033,8	8,78
40,5	56,1	2028,9	8,46	2029,9	8,52
50,2	34,9	2021,4	8,05	2023,3	8,15
55,4	24,6	2008,5	7,33	2010,6	7,44
60,2	16,1	1988,6	6,22	1989,9	6,30
64,9	9,4	1964,6	4,89	1963,9	4,85
70,0	4,3	1919,6	2,39	1919,1	2,36
75,5	1,48	1889,9	0,74	1891,0	0,81
80,3	0,46	1883,7	0,40	—	—
über P_2O_5	0,00	1880,2	0,21	1881,7	0,29

Tab. 41 und Fig. 15 zeigen, dass der Wassergehalt als Funktion der relativen Feuchtigkeit durchaus kontinuierlich ist. Bei 20° und 100 % relativer Feuchtigkeit enthält der Niederschlag ungefähr 8,9 Mol H_2O. Die Wasseraufnahme ist reversibel. Die Existenz eines Hydrates liegt auch nicht andeutungsweise vor. Das Wasser muss deshalb zeolithisch gebunden sein.

Es wurde oben (unter A) gezeigt, dass die Mo-Sorption von der Korngrösse unabhängig ist. Daher lässt sich erwarten, dass nichts anderes auch bei der Wasser-Sorption der Fall sein wird. Dies bestätigten denn auch folgende Versuche. Molybdophosphat wurde aus 0,5 mMol H_3PO_4 bei verschiedener mNH_4NO_3 und unter solchen Versuchsbedingungen (Tab. 42; sowie Tab. 13, S. 147) dargestellt, dass sämtliche Niederschläge so nahe wie möglich richtige Zusammensetzung hatten. Die Niederschläge wurden mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung und dann mit Wasser gewaschen sowie im Vakuum bei verschiedenem Wasserdampfdruck und einer Temperatur von 20,0° ± 0,5° getrocknet.

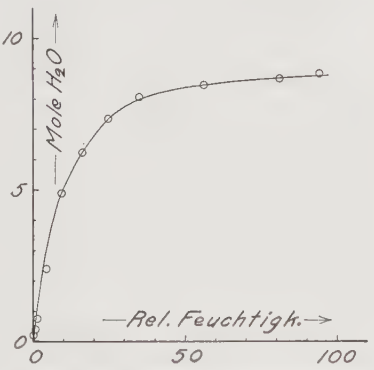


Fig. 15. *Wassergehalt des Ammoniummolybdophosphats als Funktion der relativen Feuchtigkeit.* Temp. 20°.

Die Resultate besagen, dass gewisse kleinere, gut reproduzierbare Unterschiede in der Wasser-Sorption existieren, ohne dass jedoch

Tab. 42. *Der Wassergehalt bei Ammoniummolybdophosphat von variierender Korngrösse bei verschiedenem Wasserdampfdruck.*

0,5002 mMol H_3PO_4. Ausfällung: mMo = 0,12, $mHNO_3$ = 2,8, Temp. 50°, Vol. 100 ml.

Trocknungsbedingungen	Niederschl. in g bei mNH_4NO_3 =		
	0,4	0,8	1,6
$NaBr \cdot 2H_2O$ + gesätt. Lösg.: relative Feuchtigk. = 58 %	1,0162	1,0127	1,0151
	1,0172	1,0128	1,0155
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + gesätt. Lösg.: relative Feuchtigk. = 32 %	1,0131	1,0096	1,0118
	1,0134	1,0094	1,0120
Bei 150° in 2 Stdn.	0,9408	0,9403	0,9410
	0,9402	0,9403	0,9413

von einer systematischen Zunahme derselben bei abnehmender Korngrösse gesprochen werden kann. Diese Versuche zeigen also ebenfalls, dass die Sorption auch bis zu den Gitterflächen hin stattfindet.

D. Sorption von Azeton und Äthanol.

Es ist anzunehmen, dass auch organische Lösungsmittel ganz wie Wasser vom Ammoniummolybdophosphat sorbiert werden. So hat Spengler tatsächlich gefunden, dass das nach v. Lorenz gefällte und nach Neubauer & Lücker getrocknete Molybdophosphat Azeton enthält. Nach Spengler ist die Formel dieses Produktes

$$[3(NH_4)_2O \cdot P_2O_5 \cdot 24MoO_3]_4 \cdot [2(NH_4)_2O \cdot 9MoO_3] \cdot 40H_2O \cdot 2C_3H_6O.$$

Der einzige für diese Formel bekanntgemachte Beweis besteht darin, dass ihr P_2O_5-Gehalt mit dem empirischen Faktor der Analysenmethode nahe übereinstimmt. Andererseits hat v. Endredy, der ebenfalls das Molybdophosphat mit Azeton wusch, nichts über einen eventuellen Azetongehalt mitgeteilt.

Sowohl die Sorption des Ammoniummolybdophosphats von Azeton wie auch die von Äthanol wurde untersucht. Dabei war, sofern nichts Abweichendes erwähnt wird, die Vorgehensweise wie folgt: Die Temperatur betrug bei sämtlichen Versuchen 20°. 1 g Ammoniummolybdophosphat, bei 20° über $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ + gesätt. Lösg. getrocknet und mit dem aus Mo-Analysen bestimmten Molekulargewicht von 2021,9 (Präparat von Tab. 30), wurde in einen Porzellanfiltertiegel eingewogen. Das Salz wurde mit 3 × 20 ml des organischen Lösungsmittels gewaschen. Um Kondensation von Wasser infolge von Abkühlung beim Verdampfen des Lösungsmittels zu vermeiden, wurde der Tiegel von der Saugvorrichtung abgehoben, sobald das Lösungsmittel durchgelaufen war. Der Tiegel wurde in einen Exsikkator gesetzt, in welchen unmittelbar zuvor einige ml

der Waschflüssigkeit gegossen worden waren. Der Exsikkator war doppelt tubuliert. In dem einen Tubus war ein abgekürztes Quecksilbermanometer bzw. für Messung von Drucken unter 1 mm Hg ein kleines Mac Leod-Manometer (Gaedes „Vakuskop") eingesetzt; durch den anderen Tubus wurde der Exsikkator evakuiert.

Nachdem der Druck bis zum gewünschten Wert — unter den Dampfdruck der Waschflüssigkeit bei der Versuchstemperatur von 20° — gesunken war, wurde der Hahn zur Vakuumleitung geschlossen. Im allgemeinen nahm nun der Druck dadurch zu, dass die auf dem Boden des Exsikkators befindliche Flüssigkeit verdampfte oder der Niederschlag sorbierte Flüssigkeit abgab. Der Hahn wurde dann geöffnet, so dass der Druck wieder auf den gewünschten Wert sank. Dies wurde solange wiederholt, bis der Druck konstant blieb, was bei Azeton ziemlich schnell eintrat, bei Äthanol dagegen bis zu 20 min in Anspruch nahm. Nach halbstündigem Kontrollieren der Druckkonstanz, wobei sich auch die Temperatur ausglich, wurde der Tiegel gewogen. Unmittelbar danach wurde ein Teil des Niederschlags für Bestimmung seines Azeton- bzw. Äthanolgehaltes eingewogen.

Das benutzte Azeton war teils Handelsware mit der Qualitätsbezeichnung „purissimum" und einem spezifischen Gewicht von $D_4^{15} = 0{,}797$, teils ein aus dieser nach Hammond & Withrow (1933) durch Destillation über $CaSO_4$ getrocknetes Produkt. Der Gehalt an Äthanol betrug teils 92,7, teils 99,3 Gew.%, was mit kalibriertem Aräometer kontrolliert wurde.

Die Azetonbestimmungen wurden jodometrisch nach Messingers (1888) Methode ausgeführt, die sich etwas detaillierter bei Geelmuyden (1896) beschrieben findet. Der eingewogene Niederschlag wurde in einen 100 ml-Kolben übergeführt und mit 5 ml 1 m H_2SO_4 und 70 ml Wasser versetzt. Hierauf wurden 50 ml abdestilliert und in einer mit Péligot-Rohr versehenen, eisgekühlten Vorlage aufgenommen. Die Destillation wurde in Vollglasapparatur ausgeführt und im Destillat das Azeton bestimmt. Die Methode wurde durch Analyse reiner Azetonlösungen von bekanntem Gehalt geprüft. Bei direkter Analyse derselben ergaben sich Werte, die innerhalb von $\pm 0{,}2$ % mit den berechneten übereinstimmten. Bei wie oben ausgeführter Destillation solcher Lösungen in Gegenwart von nicht behandeltem Ammoniummolybdophosphat ergab sich im allgemeinen ein Verlust von 0,4 %, weshalb die gefundenen Werte als etwas zu niedrig zu betrachten sind.

Die Äthanolbestimmungen wurden nach Benedict & Norris (1898) durch Oxydation des Äthanols zu Essigsäure mittels Bichromatschwefelsäure und Titration des Bichromatüberschusses ausgeführt. Bei Kontrollversuchen stellte sich heraus, dass die Anwesenheit von Ammoniummolybdophosphat einen vermutlich auf partieller Oxydation von NH_3 beruhenden höheren Blindwert verur-

sachte, ohne dass jedoch diese Anwesenheit im übrigen störte. Das eingewogene Molybdophosphat wurde in 3 ml 96 %iger H_2SO_4 dispergiert. Bei Erhitzen dieser Mischung mit der Bichromatschwefelsäure löste sich das Molybdophosphat. Im übrigen wurden die Originalvorschriften befolgt. Versuche mit H_2SO_4-Lösungen von bekanntem Äthanolgehalt in Gegenwart von nicht behandeltem Ammoniummolybdophosphat wiesen Abweichungen innerhalb von $\pm$ 0,5 % auf.

Tab. 43. *Der Azetongehalt des Ammoniummolybdophosphats als Funktion des Azetondrucks.*

Temp. 20°.

Anm.	Azeton-druck, mm Hg	Mol.-Gew. nach Behandlung	Je Mol azetonbehandelten Niederschl. gef. Azeton		aus Azetonbestimmung berechn. Wassergehalt	
			Mol	g	Mol	g
[1]	148	2008,1	2,12	123,1	0,47	8,5
[1]	110	2005,8	2,12	122,9	0,34	6,4
[1]	50	2002,5	2,07	120,3	0,32	5,7
[1]	10	1995,8	2,01	116,8	0,14	2,5
[1]	3,3	1987,5	1,87	108,4	0,14	2,6
[1]	0,7	1978,3	1,74	101,0	0.04	0,8
[2]	90	2010,8	2,04	118,3	0,89	16,0
[2]	30	2003,3	2,06	119,4	0,41	7,4
[2]	10	1997,8	1,98	115,0	0,35	6,3
[2, 3]	—	1991,8	1,83	106,1	0,51	9,2
[2, 3]	—	1993,4	1,93	112,0	0,27	4,9
[2, 4]	—	1966,9	1,54	89,2	0,07	1,2
[2, 3, 5]	—	1986,0	1,83	106,4	0,17	3,1

[1] Getrockn. Azeton.
[2] Azeton „purissimum".
[3] Evakuierung mit Wasserstrahlpumpe auf 8 mm Hg, 75 min.
[4] Evakuierung mit Wasserstrahlpumpe auf 8 mm Hg, 15 min; sodann mit Ölpumpe auf $< 0{,}5$ mm Hg, 30 min.
[5] Niederschlag aus 0,5000 mMol H_3PO_4, eluiert und unmittelbar vor der Azetonbehandlung mit Nitratlösung gewaschen.

Die Versuchsresultate gehen aus Tab. 43—44 und Fig. 16 hervor. Der Wassergehalt des Niederschlags ergab sich als Differenz zwischen dem Molekulargewicht des behandelten Niederschlags einerseits und der Summe der Gewichtsmenge der sorbierten Flüssigkeit und des Molekulargewichtes des reinen Salzes (1876,5) andererseits. Der Fehler ist deshalb beim Wassergehalt verhältnismässig gross. Bezüglich der azetongewaschenen Niederschläge dürften die angegebenen Wassergehalte wegen des Minusfehlers in der Azetonbestimmung in der Regel zu hoch liegen.

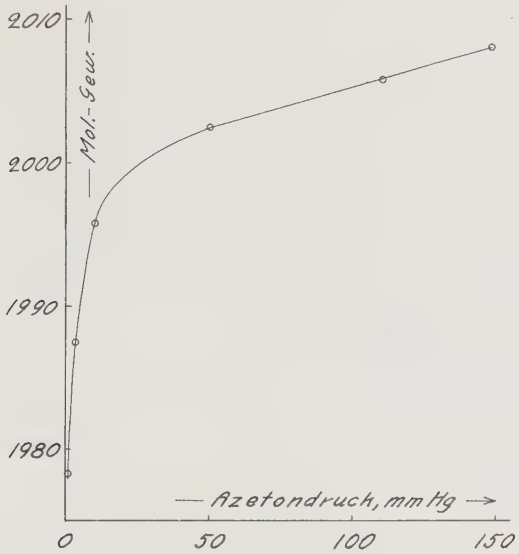


Fig. 16. *Azetongehalt des azetongewaschenen Ammoniummolybdophosphats als Funktion des Azetondrucks.* Temp. 20°.

Tab. 44. *Der Äthanolgehalt des Ammoniummolybdophosphats als Funktion des Äthanoldrucks.*

Temp. 20°.

Waschung mit Äthanol von Gew.-%	Äthanol-druck, mm Hg	Mol.-Gew. nach Behandlung	Je Mol azetonbehandelten Niederschl.			
			gef. Äthanol		aus Äthanolbestimmung berechn. Wassergehalt	
			Mol	g	Mol	g
99,3	26	2000,8	2,62	120,6	0,21	3,7
»	20	2000,8	2,64	121,6	0,15	2,7
»	10	1997,2	2,58	118,6	0,12	2,1
92,7	26	2010,6	2,34	107,7	1,47	26,4
»	10	2007,0	2,38	109,8	1,15	20,7

Sowohl Azeton als auch Äthanol werden vom Niederschlag sorbiert. Der Zusammenhang zwischen Dampfdruck und Gehalt ist kontinuierlich. Bei 100 % relativem Dampfdruck (bei 20° beträgt der des Azetons 185 mm, der des Äthanols 44 mm) enthält das Molybdophosphat ungefähr 2,1 Mol Azeton bzw. 2,6 Mol Äthanol. Diese Flüssigkeiten sind bedeutend fester als das Wasser gebunden. So lässt sich aus den Tabellenwerten für Azeton berechnen, dass der Niederschlag bei relativem Dampfdruck von 0,38 % noch etwas über 80 % der totalen Azetonmenge enthält, während sich aus den-

jenigen für Wasser ergibt, dass bei relativer Feuchtigkeit von 0,46 % das zurückbleibende Wasser nur 4,5 % der im ganzen möglichen Menge ausmacht. Stöchiometrische Proportionen zwischen dem Niederschlag und dem Sorbierten, wie sie SPENGLER nach Azetonwaschung des nach v. LORENZ gefällten Molybdophosphats gefunden haben will, liegen nicht vor. Sowohl in dem azeton- als auch in dem äthanolbehandelten Niederschlag lässt sich ein kleiner Wasserrest nachweisen, der mit dem Wassergehalt der Waschflüssigkeit und dem jeweils benutzten Druck steigt. Einige entsprechend der von SPENGLER angegebenen Verfahrungsweise ausgeführte Versuche mit kontinuierlichem Absaugen der Azetondämpfe ergaben variierende Werte für das Molekulargewicht.

Die Festigkeit, mit welcher insbesondere Azeton vom Ammoniummolybdophosphat gebunden wird, ergibt sich auch aus folgendem Versuch. Drei 1 g-Portionen des gelben Niederschlages wurden mit Azeton, Äthanol bzw. Wasser gewaschen und hierauf im Trockenschrank getrocknet. Das Resultat geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

		Rückstand (%) vom Niederschlag, gewaschen mit		
		Azeton	*Äthanol*	*Wasser*
Trocknen:	2 Stdn., 100°	95,34	94,75	93,23
»	2 Stdn., 150°	94,10	93,25	93,12
»	+ 18 Stdn., 150°	93,49	93,11	93,09

Noch nach 20stündigem Trocknen bei 150° war also nicht alles Azeton entfernt.

Nach STUTZER lässt sich das Molybdophosphat nach Waschen mit Azeton oder Äthanol in 1 Stde. bei 99°—100° oder in $^1/_2$ Stde. bei 105°—106° trocknen. Das Gewicht soll dann konstant und unabhängig davon sein, welche der beiden genannten Waschflüssigkeiten zur Anwendung kommt. Obige Trocknungsversuche zeigen indes die Unrichtigkeit dieser Angaben.

E. Ionenaustausch.

BAXTER & GRIFFIN zeigten, dass NH_4^+ im gelben Niederschlag leicht und reversibel gegen K^+ ausgetauscht wird. Auch KUBLI (1925) führte einige qualitative Versuche aus, NH_4^+ im Ammoniummolybdophosphat mit Alkalimetallen zu ersetzen und fand, dass Cs^+ in dieser Hinsicht am wirksamsten ist.

Doch scheint bisher nicht darauf hingewiesen worden zu sein, dass NH_4^+ auch von H^+ verdrängt werden kann. Die Nichtbeachtung dieser Tatsache führte sowohl BAXTER & GRIFFIN wie auch andere zu unrichtigen Schlüssen über den NH_4-Gehalt des Molybdophosphats. So hat man diesen nach Waschen des Niederschlags mit verdünnter HNO_3 bestimmt und infolgedessen natürlich

zu niedrige Werte erhalten. Ein Gleiches lässt sich denken, wenn die Fällung in einer an NH_4-Salz armen, stark salpetersauren Lösung ausgeführt und der Niederschlag lediglich mit Wasser gewaschen wird; dies ist wahrscheinlich auch die Ursache der Variationen im NH_4-Gehalt, die sich bei POSTERNAK einstellten.

Die folgenden Versuche wollen den Umfang des Kationenaustauschs bei mehrmaligem Waschen des Niederschlages aufzeigen. Die Ausführung war folgende: 1,00 g Ammoniummolybdophosphat (etwa 0,5 mMol), dargestellt nach Kap. 6, wurde in einen Porzellanfiltertiegel eingewogen und bei 20° mit 5×20 ml der betreffenden Lösung sowie danach 3mal mit Wasser gewaschen. Im Filtrat wurde NH_3 bestimmt. Wo der Niederschlag mit Säurelösungen gewaschen worden war, wurde er fernerhin mit 5×20 ml NH_4NO_3-Lösung behandelt. In diesem Filtrat wurden die H^+-Ionen durch Titration bestimmt.

Tab. 45. *Ionenaustausch im Ammoniummolybdophosphat.*

Verdrängung von NH_4^+		Verdrängung von H^+	
Lösung	mMol NH_4^+ im Filtr.	Lösung	mMol H^+ im Filtr.
H_2O	0,0058	—	—
0,01 m HNO_3	0,182	0,01 m NH_4NO_3	0,195
0,1 m HNO_3	0,337	0,1 m NH_4NO_3	0,357
1 m HNO_3	0,435	0,1 m NH_4NO_3	0,469
0,1 m NaCl	0,361	—	—
0,1 m KCl	0,832[1]	—	—

[1] Erneutes Waschen mit 5×20 ml 0,2 m KCl ergab 0,123 mMol NH_4^+.

Aus den Versuchsresultaten in Tab. 45 ergibt sich, dass die NH_4^+-Ionen des Niederschlags z. T. leicht gegen andere Ionen ausgetauscht werden und dass dieser Ionenaustausch mit der Konzentration des verdrängenden Ions zunimmt. Insbesondere haben, wie auch GISIGER (1939) zeigte, K^+-Ionen ein grosses Vermögen zur Ersetzung der NH_4^+-Ionen; in unserem Versuch wurde über die Hälfte der letzteren ersetzt. Der Ionenaustausch ist reversibel. Die bei den drei ersten Versuchen der Tabelle etwas höhere Ausbeute an H^+-Ionen gegenüber derjenigen an NH_4^+-Ionen zeigt, dass eine Sorption von HNO_3 stattgefunden hat (vgl. oben unter B).

Kap. 9. Das Verhalten des Ammoniummolybdophosphats beim Erhitzen.

Schon Eggertz (1859) versuchte, H_3PO_4 durch direktes Wägen des gelben Niederschlages zu bestimmen, welcher letztere zu diesem Zwecke mit verdünnter HNO_3 gewaschen und bei 95° getrocknet wurde. Seitdem sind verschiedene Modifikationen an dieser Behandlungsmethode vorgenommen worden. Die für Trocknen des Ammoniummolybdophosphats als solchen benutzte höchste Temperatur ist die von Baxter auf 300° angegebene. Baxter, der den Niederschlag mit NH_4NO_3-Lösung wusch, wählte diese Temperatur deswegen, weil sie für Zersetzung von NH_4NO_3 hoch genug ist. Das Gewicht des Niederschlags war bei dieser Temperatur konstant. Eine Zersetzung liess sich also nicht nachweisen.

Der getrocknete Niederschlag ist, wie insbesondere aus Chesneaus Arbeit hervorgeht, sehr hygroskopisch.

Meineke (1885) glühte den Niederschlag vorsichtig, bis derselbe eine gleichmässige schwarze Farbe annahm. Das erhaltene Produkt war nur wenig hygroskopisch und hatte die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot Mo_{24}O_{68}$. Später änderte Meineke (1896) diese Formel auf $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Seine Methode ist von mehreren Forschern angewandt und insbesondere von Jörgensen geprüft worden. Letzterer fand hierbei, dass das schwarze Produkt bei fortgesetztem vorsichtigem Glühen in seinem Gewichte etwas stieg und gleichzeitig eine hellere Farbe annahm. Nach Jörgensen hat das so erhaltene Produkt die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$, während nach Meineke die hellere Farbe eine beginnende Zersetzung anzeigt.

Sowohl Meinekes als auch Jörgensens Arbeiten wurden mit besonderer Sorgfalt ausgeführt. Doch ist geltend zu machen, dass sich keiner von beiden davon überzeugt hat, dass der zu glühende Niederschlag in einem bestimmten Falle das Verhältnis $MoO_3 : P_2O_5 = 24$ besass. Aus ihren Arbeiten geht lediglich hervor, dass das Verhältnis zwischen der zu fällenden H_3PO_4-Menge und dem Gewicht des geglühten Niederschlags das aus obiger Formel berechnete war. Ein MoO_3-Überschuss im Niederschlag kann also z. B. durch einen MoO_3-Verlust während des Glühens kompensiert worden sein.

Die Veränderungen, die mit dem Ammoniummolybdophosphat beim Erhitzen vor sich gehen können, sind teils Verlust von Wasser und Ammoniak, teils die als Folge des Ammoniumverlustes möglichen Veränderungen.

Vorbereitende Versuche zeigten, dass das Wasser bei den gewöhnlich bei Analysen verwandten Trocknungstemperaturen von 100°—150° aller Wahrscheinlichkeit nach nicht vollständig entfernt wird. Bei höheren Temperaturen sind wiederum NH_3-Verluste zu be-

fürchten. Es war daher diejenige Temperatur zu bestimmen, bei welcher diese Verluste nachweisbar eintreten.

1,65 g Ammoniummolybdophosphat wurde in ein Porzellanschiffchen eingewogen, dieses in eine Glasröhre eingeführt und in einem elektrischen Röhrenofen unter Durchleitung trockener, CO_2- und NH_3-freier Luft erhitzt. Die Temperatur wurde mittels eines in der Röhre befindlichen Thermometers kontrolliert. Freigemachtes NH_3 wurde in 0,01 m HCl in einer Waschflasche aufgefangen und durch Titration bestimmt.

Bei 150° waren NH_3-Verluste nach einstündigem Erhitzen nicht nachweisbar. Bei 220° ergaben sich während der ersten Stunde 0,0038, während der zweiten 0,0044 mMol NH_3, bei 300° während der ersten Stunde 0,0442 und während der zweiten 0,0215 mMol NH_3. Die Trocknungstemperatur darf 150° nicht wesentlich übersteigen, wenn die Gefahr von NH_3-Verlusten vermieden werden soll.

Für die folgenden Trocknungsversuche, deren Resultate Tab. 46 bringt, wurden 2 g des Salzes (Mol.-Gew. 2023,4, S. 161) in ein Wägeglas mit genau eingeschliffenem Deckel eingewogen. Ein gleiches Wägeglas folgte bei allen Operationen mit und diente als Tara. Die Abkühlung fand über P_2O_5 in einem kleinen Exsikkator statt. Wo die Temperatur 150° überstieg, wurde der NH_3-Gehalt des Salzes nach Ende des Versuches bestimmt. Die Versuchsresultate sind auf Molekulargewichte umgerechnet. Das für den NH_3-Verlust korrigierte Molekulargewicht wurde durch Addition des gefundenen NH_3-Verlustes berechnet. Nun ist gewiss möglich, dass die Zersetzung unter Bildung von sowohl NH_3 als auch H_2O stattfand; aber eine Korrektion durch Addition dieser beiden Stoffe führte zu einem mit der Temperatur zunehmenden Molekulargewicht, was als sinnwidrig anzusehen war.

Tab. 46. *Das Ammoniummolybdophosphat beim Erhitzen bis auf 300°.*

Berechnetes Molekulargewicht von $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$: 1876,5.

Versuch Nr.	Temp.	Gesamtzeit, Stdn.	Gef. Mol.-Gew.	NH_3-Gehalt, mMol	Für NH_3-Verlust korr. Mol.-Gew.
1	100°	2	1883,4	—	—
»	»	18	1882,3	—	—
»	150°	2	1880,2	—	—
»	»	4	1880,1	—	—
2	100°	2	1886,8	—	—
»	»	18	1885,6	—	—
»	150°	2	1880,2	—	—
»	»	4	1880,1	—	—
3	»	2	1881,0	—	—
»	»	18	1880,9	3,000	—
4	220°	2	1879,8	2,981	1880,1
5	300°	2	1876,1	2,797	1879,6

Trocknen bei 100° ergab ziemlich unregelmässige, durchschnittlich um etwa 0,4 % zu hoch liegende Werte. Bei 150° stimmten die Werte untereinander gut überein, lagen aber um etwa 0,2 % zu hoch. Bei 220° und noch mehr bei 300° nähern sich die Werte dem berechneten, was aber auf eintretender NH_3-Abspaltung beruht, bei welcher sich die oberste Salzschicht leicht grün färbt. Werden die erhaltenen Resultate durch Addition des NH_3-Verlustes korrigiert, so ergeben sich nach wie vor zu hohe Werte.

Ein Versuch, das Salz bei 0,2 mm Hg-Druck über P_2O_5 bei 100° zu trocknen, führte zu einem Molekulargewicht von 1879,6, also auch hier zu einem zu hohen Wert.

Aus den direkten Wasserbestimmungen in Kap. 6 geht hervor, dass das Molekulargewicht des wasserfreien Molybdophosphats 1876,5 betragen muss. Die bei den Trocknungsversuchen für das Molekulargewicht gefundenen höheren Werte müssen deshalb entweder darauf beruhen, dass das Wasser beim Erhitzen nicht vollständig entfernt wurde, oder darauf, dass das Präparat an Stelle von Wasser Luft sorbiert. Auch lässt sich vermutlich eine Kombination beider Alternativen denken. Tatsächlich zeigte FRIEDEL (1896), dass gewisse dehydratisierte, aber nicht bis zur Zerstörung ihrer inneren Struktur erhitzte Zeolithe beträchtliche Mengen trockener Gase wie CO_2, NH_3 und sogar Luft sorbieren können. Die ziemlich konstanten Werte für das Molekulargewicht, die trotz einer Variation der Temperatur zwischen 150° und 300° erhalten wurden, deuten darauf hin, dass das Wasser wirklich ausgetrieben und die Ursache der zu hohen Werte tatsächlich in Luftsorption zu suchen ist.

Der getrocknete Niederschlag ist ausserordentlich hygroskopisch und nimmt den grössten Teil des abgegebenen Wassers auf, weshalb er als Wägeform ungeeignet ist.

Beim Erhitzen über 300° ergaben sich die aus Tab. 47 ersichtlichen Resultate:

Tab. 47. *Das Ammoniummolybdophosphat beim Erhitzen über 300°.*
Berechnetes Molekulargewicht von $^1/_2P_2O_5 \cdot 12MoO_3$: 1798,4. A und B Parallelwerte.

Temp.	Gesamt-zeit, Stdn.	Gef. Mol.-Gew. A	Gef. Mol.-Gew. B	Farbe d. Präparates
420°	2	1859,6	1860,0	oben schwarz
505°	1	1796,5	1796,4	schwarz
»	2	1796,7	1796,7	»
550°	2	1798,1	1797,9	dunkelgrau
»	3	1798,2	1798,1	»
»	5	1798,1	1798,1	»
600°	1	1798,1	1798,0	»
»	19	1796,8	1796,9	»

2 g Molybdophosphat (Mol.-Gew. 2023,4, S. 161) wurden in einem Porzellantiegel in einem Muffelofen erhitzt. Zur Erzielung einer gleichmässigen Temperatur war die 8 ×11 ×20 cm messende Muffel innen mit einer Extramuffel aus Chromnickelstahl versehen. Die Tiegel wurden in die Mitte der Muffel auf ein Chromnickel-Drahtnetzgestell placiert, so dass sie mit dem Thermoelement in Berührung kamen. Letzteres war mit einem von der P. T. R. kalibrierten Thermoelement verglichen worden. Beim Abkühlen wurden die Tiegel unter Deckel gesetzt und in einem kleinen Exsikkator über P_2O_5 stehengelassen.

NH_3 wird immer schneller abgegeben, je höher die Temperatur steigt. Hierbei wird die Molybdophosphorsäure teilweise von NH_3 reduziert, wobei sich der Niederschlag schwärzt. Wird dieses Präparat in NaOH-Lösung gelöst, so erhält man nach Ansäuern mit H_2SO_4 eine blaue Lösung, die Permanganat für die Oxydation verbraucht. Bei 500° ist die teilweise reduzierte Verbindung ziemlich stabil, wird aber bei 550° vollständig oxydiert und grau bis dunkelgrau, in der Hitze graugelb. Die Verbindung hat hier die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Schon bei 600° wird dieses Molybdophosphorsäureanhydrid zersetzt, wobei sich MoO_3, womöglich auch P_2O_5 verflüchtigt. Diese Zersetzung geht jedoch so langsam vor sich, dass nichts im Wege steht, bei Analysen den Niederschlag auf die fragliche Temperatur erhitzen zu können.

Das Molybdophosphorsäureanhydrid ist wenig hygroskopisch. 2 g desselben, die 15 min lang bei 35 % relativer Feuchtigkeit unbedeckt auf der Wage stehengelassen wurden, nahmen in einem Falle um 0,4 mg, in einem anderen um 0,6 mg zu.

Bei Versuchen, die fragliche Glühmethode für H_3PO_4-Bestimmungen zu verwenden, ergaben sich anfänglich um ca. 0,07 % zu niedrige Werte. Dies lag daran, dass das Erhitzen des Niederschlages nicht zu schnell vor sich gehen darf, was folgende Versuche veranschaulichen. Für ein nach Kap. 6 dargestelltes Ammoniummolybdophosphat wurden aus Mo-Bestimmungen die Molekulargewichte von 2022,3, 2022,4 und 2022,5, durchschnittlich 2022,4 berechnet. 1 g-Portionen des Salzes wurden in Filtertiegel eingewogen und 1mal mit einigen ml angesäuerter NH_4NO_3-Lösung gewaschen. Hierauf wurden die Tiegel in den Muffelofen gesetzt und in verschiedener Schnelligkeit auf 550° erhitzt sowie weiterhin eine Zeitlang auf dieser Temperatur gehalten. Die Versuchsresultate gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

Berechneter Glührückstand	88,92 %	
Gefundener Rückstand, 20° → 550° in 20 min, sodann 1 Stde. bei 550°	88,87 %;	88,86 %
Gefundener Rückstand, 20° → 550° in 2 1/2 Stdn., sodann 1/2 Stde. bei 550°	88,90 %;	88,93 %

Nochmaliges Erhitzen auf 550° ergab keine Gewichtsveränderung. Das schnellere Erhitzen führte also zu 0,06—0,07 % niedrigeren Werten. Das hier erhaltene Produkt ist schwarz und schwach glänzend, unterscheidet sich also sehr deutlich von dem bei langsamem Erhitzen erhaltenen grauen Rückstand. Dies kann seine Ursache darin haben, dass NH_3 beim langsamen Erhitzen grösstenteils noch entfernt wird, bevor die Temperatur so hoch steigt, dass eine wesentliche Reduktion des Niederschlags eintritt. Beim schnellen Erhitzen wäre also ein bedeutend grösserer Teil des Niederschlags reduziert (vgl. Kap. 6, S. 162) und damit die anschliessende Oxydation gehemmt worden.

Erneute Versuche, das Molybdophosphorsäureanhydrid als Wägeform für H_3PO_4 zu verwenden, ergaben nunmehr bei langsamem Erhitzen sehr gute Resultate. Die Ausfällung geschah in 250 ml-Philips-Bechern durch Zusatz des Reagens zu der zum Sieden erhitzten Lösung (S. 153). Nach dem Reagenszusatz wurde der Becher 30 sek lang und weiterhin einigemal während der vor der Filtration liegenden Zeit von 30—60 min umgeschwenkt. Es wurde durch 20 ml-Porzellanfiltertiegel von Porosität 1 oder 2 filtriert. Die an den Becherwänden haftenden Niederschlagsreste liessen sich nach einer Wasserabspülung leicht entfernen. Der Niederschlag wurde mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung gewaschen und bei 550° geglüht, wobei für das Erhitzen von 300° auf 550° eine Zeitdauer von 2 Stdn. gewählt wurde. Bei der Abkühlung (etwa 2 Stdn.) über P_2O_5 in einem Exsikkator waren die Tiegel mit Deckeln versehen, die auch beim Wägen nicht abgenommen wurden. Wiederholte Blindversuche zeigten, dass die Tiegel bei Filtration und Waschen um 0,1 mg an Gewicht abnahmen, was als Korrektion angebracht wurde. Bei Berechnung der Korrektion für den Auftrieb wurde das von Jörgensen (1905) bestimmte spezifische Gewicht des Molybdophosphorsäureanhydrids, 4,41, herangezogen.

6 Analysen, bei welchen 0,5002 mMol H_3PO_4 aus 0,4 m NH_4NO_3 gefällt wurden, ergaben die folgenden Resultate (berechnetes Gewicht 0,8995 g):

Fällen bei mMo = 0,16,	$mHNO_3$ = 4:	0,8994 g;	0,8995 g
» » » = 0,08,	» = 2:	0,8994 g;	0,8992 g
» » » = 0,02,	» = 0,9:	0,8993 g;	0,8995 g

Der Mittelwert sämtlicher Analysen liegt 0,01 % unter dem berechneten Werte, wobei die grösste negative Abweichung 0,03 % und die grösste positive 0,00 % beträgt.

Teil IV. Einige für die analytische Praxis wichtige Schlüsse und Nutzanwendungen.

Kap. 10. Ausfällungsbedingungen.

Die vorliegende Arbeit setzte sich zum Ziel, die Molybdophosphatmethode in ihrer reinen Form zu untersuchen. Im folgenden soll deshalb angenommen werden, dass keine Stoffe, welche auf die Methode störend einwirken könnten, anwesend sind. In Gegenwart dieser Stoffe, zu welchen sich insbesondere Arsensäure, Kieselsäure, vier- und fünfwertiges Vanadin, Zirkonium, Titan, Fluorwasserstoff, organische Verbindungen sowie grössere Mengen von Schwefel- und Salzsäure rechnen lassen (Hillebrand & Lundell), ist die Methode — wie bereits betont — durch spezielle Versuche zu kontrollieren. Die im folgenden zu ziehenden Schlüsse können dann als Basis für den weiteren Ausbau der Methode dienen.

Bezüglich der *Reagenskonzentrationen* in der schliesslich resultierenden Lösung lässt sich lediglich mNH_4NO_3 mehr oder weniger unabhängig von den übrigen Bedingungen wählen. Die von uns bisher zumeist verwandte Konzentration, $mNH_4NO_3 = 0{,}4$, scheint nahe an der unteren Grenze praktischen Gebrauchs zu liegen. Da nun $mNH_4NO_3 = 0{,}8$ praktisch noch ein gleiches Resultat ergibt und überdies den Niederschlag bei höherer $mHNO_3$ etwas vollständiger werden lässt, wird man daher mNH_4NO_3 am zweckmässigsten zwischen diesen beiden Werten, z. B. bei 0,6, zu wählen haben.

mMo und $mHNO_3$ hängen voneinander und überdies von der *Temperatur* ab. Man tut daher am besten, zunächst die letztere festzulegen. Fällung bei Sieden ist nicht zu empfehlen, da dies leicht zur Abscheidung von Polymolybdaten führen kann. Fällung bei 20° erfordert ein längere Zeit andauerndes Umrühren und ist daher — wenn vielleicht auch bei Bestimmungen in Gegenwart von Arsensäure etc. vonnöten — umständlicher als Fällung in Hitze. Es verbleibt also Fällung bei einer der Zwischentemperaturen. Hierbei ist es am praktischsten, die Lösung aufzukochen und das Reagens von Zimmertemperatur in solchem Volumen zuzusetzen, dass sich eine geeignete Mischungstemperatur ergibt; zweckentsprechende Volumen sind 70 ml Lösung und 30 ml Reagens. Diese Methode führt zu denselben oder etwas besseren Resultaten als Fällung bei 50° während 1 Stde., weshalb sich die erforderlichen Konzentrationen aus Tab. 9 bzw. Fig. 5 ablesen lassen.

mMo und somit in gewissem Grade auch $mHNO_3$ müssen sich nach dem Genauigkeitsgrad richten, mit welchem man die H_3PO_4-*Menge* kennt. Für letztere lässt sich stets eine obere und häufig eine untere Grenze angeben. Bei Kontrolle von Industrieprodukten wie Kunstdüngemitteln und Futterphosphaten liegen diese Grenzen

ziemlich eng, weshalb sich hier die Bestimmung bei optimalen mMo und $mHNO_3$ ausführen lässt. Aus Sparsamkeitsrücksichten kann dabei mMo niedrig angesetzt werden, was auch für Bestimmung kleiner H_3PO_4-Mengen gilt, da eine Variation derselben von nicht zu grossem Einfluss auf mMo ist.

Kleinere Abweichungen in der Zusammensetzung des Niederschlages lassen sich leicht durch Waschen mit der Elutionslösung korrigieren. Man kann dieses Verfahren daher anwenden, um bei Fällung unbekannter H_3PO_4-Mengen richtige Werte zu erhalten. Hierbei wird $mHNO_3$ gross genug (z. B. $mHNO_3 = 2$) gewählt, um einen allzu steilen Verlauf der Kurve Mo-Überschuss — mMo zu vermeiden. Da sich stets eine obere Grenze für die H_3PO_4-Menge angeben lässt (in Extremfällen kann angenommen werden, dass die Probe aus P, P_2O_5 oder H_3PO_4 besteht), wählt man die dementsprechende Mo-Menge und nimmt die Fällung vor. Bei $mHNO_3 = 2$ muss mMo nach Tab. 9 mindestens 0,08 betragen. Nimmt man nun eine maximale H_3PO_4-Menge von 1 mMol an, so muss man also (bei einem Totalvolumen von 100 ml) 8—12—20 mMol Mo zusetzen, um mit einer vollständigen Ausfällung sicher rechnen zu können. Sollte die H_3PO_4-Menge sehr klein sein, so nähert sich also mMo an 0,20, und der Niederschlag erhält einen — durch Elution jedoch leicht zu entfernenden — Mo-Überschuss von ungefähr 0,5 %. Dies beleuchtet Tab. 38.

Würde die obere Grenze der H_3PO_4-Menge nur klein genug angesetzt, so liesse sich stets ein Niederschlag mit berechneter Zusammensetzung erhalten. Jedoch muss die H_3PO_4-Menge auch dahin angepasst werden, dass das schliessliche Messverfahren zu seinem vollen Rechte kommt. Bei der hier verwandten Titrationsmethode ist eine H_3PO_4-Menge von ungefähr 0,5 mMol die geeignetste. Soll der Niederschlag gewogen werden, so wird die Einwage am besten 0,25—1,5 mMol H_3PO_4 entsprechen müssen. Bei niedrigeren H_3PO_4-Mengen machen sich Wägefehler und Inkonstanz der Tiegelgewichte entsprechend geltend.

Nach Reagenszusatz und Bildung des Niederschlages ist die Lösung $^1/_2$—1 min lang umzurühren. Bei einem grossen Niederschlag reicht dies aus; bei einem kleinen muss die Lösung jedoch der vollständigen Ausfällung halber einigemal während der ersten halben Stunde nach der Fällung, also bei noch warmer Lösung, umgerührt werden. Dagegen hat bei grossen Niederschlägen ein wiederholtes Rühren keinerlei Einfluss auf das Resultat. Das Umrühren kann mit Glasstab oder bei Fällung in einem Philips-Becher durch dessen Umschwenken bewerkstelligt werden.

Die *Zeit* zwischen Fällen und Filtrieren soll 1 Stde. oder mehr betragen; es ist dies im Grunde eine Frage der Disposition.

Kap. 11. Reinigung des Molybdophosphats durch Elution und Umfällung.

Nach gemäss dem vorigen Kapitel ausgeführter Fällung des Molybdophosphates lässt sich letzteres im Bedarfsfalle durch Elution oder Umfällung bzw. durch eine Kombination beider reinigen. Bei Fällung in Abwesenheit von Fremdstoffen braucht nach dem oben Gesagten nur Elution als Reinigung in Frage zu kommen; ihre technische Ausführung ist schon in Kap. 8 (A) erörtert worden. Bei Fällung in Gegenwart von Fremdstoffen ist dagegen denkbar, dass der Niederschlag einer weiteren Reinigung bedarf, die dann am zweckmässigsten durch — eventuell mit Elution kombinierte — Umfällung zu geschehen hätte.

Geeignete Konzentrationsbedingungen für die Umfällung gehen aus Tab. 21 hervor; sie sind mMo = 0,02, $mHNO_3$ = 0,8—1,0 und mNH_4NO_3 = 0,4. Man kann hierbei folgendermassen zuwege gehen: Nachdem der Niederschlag abfiltriert, einigemal gewaschen sowie gegebenenfalls eluiert worden ist, wird er mit Wasser in den Fällungsbecher zurückgespült und in 8 ml 5 m NH_3 gelöst. Wird nach der Umfällung wieder durch dasselbe Filterstäbchen bzw. denselben Filtertiegel filtriert, so erübrigt es sich in den meisten Fällen, auch den kleinen Teil des Niederschlags zu lösen, der an der Filterschicht haftet. 2 ml 1 m Molybdatlösung werden zugesetzt und das Volumen z.B. auf einer Briefwage auf 40 ml gebracht. Unmittelbar nach Zusatz von 60 ml siedender 2,15±0,15 m HNO_3 wird umgerührt. Die zu fällende Lösung wird des weiteren in der oben (Kap. 10) angegebenen Weise behandelt.

Tab. 48 bringt die Resultate einiger in oben skizzierter Technik ausgeführter Umfällungen. Die Fehler sind von ungefähr derselben Grösse wie bei einfacher Fällung.

Tab. 48. *Umfällung.*

Fällen von 0,9996 mMol H_3PO_4 bei mMo = 0,18, $mHNO_3$ = 2,0, mNH_4NO_3 = 0,6 durch Zusatz von 30 ml Reagens zu 70 ml zum Sieden erhitzter Lösung. Umfällung bei mMo = 0,02 und unten angegebenen Bedingungen. Glühen des Niederschlags bei 550°. Berechnetes Gewicht: 1,7977 g.

Umfällungsbedingungen	Gef. Gewicht, g	Diff., %
$mHNO_3$ = 0,8, mNH_4NO_3 = 0,5	1,7990	0,07
	1,7984	0,04
	1,7989	0,07
Wie oben. Niederschl. nach Umfällung eluiert	1,7979	0,01
	1,7971	−0,03
$mHNO_3$ = 0,9, mNH_4NO_3 = 0,4	1,7969	−0,04
	1,7975	−0,01

Kap. 12. Bestimmungsformen.

Nachdem das Molybdophosphat ausgefällt, evtl. durch Elution und Umfällung gereinigt sowie abfiltriert worden ist, hängt die weitere Behandlung von der zur Messung seiner Menge ins Auge gefassten Methode ab, die nun ihrerseits gravimetrisch oder massanalytisch sein kann.

Von den gravimetrischen Methoden ist zweifellos Glühen bei 550° und Wägen als $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ die genaueste. Die Ausführung dieser Methode ist oben in Kap. 9 beschrieben worden. Von Nachteil ist hierbei die für das Erhitzen erforderliche beträchtliche Zeitdauer — etwa 2 Stunden —, ohne die sich beim Reaktionsprodukt nicht die berechnete Zusammensetzung erwarten lässt. Hierzu kommt noch die für das Abkühlen notwendige Zeit, weshalb man vor Ablauf von etwa 4 Stdn. nach Isolierung des Molybdophosphats nicht wägen kann.

Derselbe Nachteil haftet jedoch auch der Methode an, den Niederschlag bei beispielsweise 150° zu trocknen, nachdem dieser mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung und dann mit Wasser gewaschen worden ist. Das Trocknen nimmt mindestens 2 Stunden in Anspruch, und die Methode verliert dadurch etwas an Genauigkeit, dass man bei der Berechnung mit einem empirischen Faktor arbeiten muss, um den im Niederschlag verbleibenden Wassergehalt bzw. die Luftsorption zu kompensieren. Auch sind infolge der Hygroskopizität des Niederschlags besondere Vorsichtigkeitsmassnahmen beim Abkühlen und Wägen vonnöten.

Infolge von Unterschieden im spezifischen Sorptionsvermögen etwas weniger genau, wenn auch für technische Analysen verwendbar sind diejenigen Methoden, bei denen der Niederschlag gewogen wird, nachdem er bei einem gewissen Druck mit dem Dampf des Wassers, Äthanols bzw. Azetons, mit denen er abschliessend gewaschen wurde, ins Gleichgewicht gekommen ist. Nach vorausgehendem Waschen mit angesäuerter NH_4NO_3-Lösung wird der Niederschlag mit der betreffenden Flüssigkeit gewaschen und bei gewünschtem Dampfdruck in einen luftleeren Raum gestellt. Die Temperatur soll konstant sein. Zu einem konstanten Wasserdampfdruck gelangt man am einfachsten durch Verwendung eines Salzhydrats und dessen gesättigter Lösung, z.B. $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ oder $NaBr \cdot 2H_2O$. Bezüglich Azeton und Äthanol muss die Luft durch Verdampfen einer geringeren Menge dieser Flüssigkeiten aus dem Gefäss ausgetrieben werden, worauf der Druck nach einem Hg-Manometer eingestellt wird. Am schnellsten lässt sich die Methode mit Azeton ausführen, da hier die Niederschläge schon nach $^1/_2$ Stunde gewogen werden können. Bei einem Azetondruck von 10—50 mm Hg erhaltene Niederschläge weisen während des Wägens keine Tendenz zur Gewichtsveränderung auf, und innerhalb dieser

Druckgrenzen beträgt die Veränderung im Molekulargewicht durchschnittlich nur 0,0084 % je mm Hg. Es ist zu betonen, dass das zu verwendende Azeton absolut trocken sein muss.

Neubauer & Lücker arbeiteten, wie bereits an anderer Stelle ausgeführt, mit „Azetontrocknung" des nach v. Lorenz dargestellten Niederschlages. Diese Methode ist deshalb von besonderem Interesse, weil sie seither in Deutschland wie in Schweden eine recht weite Verbreitung gefunden hat. Nach diesen Verff. soll man den Tiegel nach dessen Waschen mit Azeton abtrocknen und sofort „in einen luftverdünnten Raum, in dem nicht mehr als 150 mm Luftdruck herrschen" hineinsetzten. Auf solche Weise lässt sich natürlich kein konstanter Azetondruck erhalten und damit also auch nicht die Genauigkeit ausnutzen, deren die Trocknungsmethode an und für sich fähig ist. Auch Spenglers (1937) Vorschrift lässt an Präzision zu wünschen übrig: „Die Trocknung ist bei möglichst hoher Luftverdünnung vorzunehmen, und zwar so, dass der Trocknungsraum die ganze Zeit an die Pumpe angeschlossen ist. Die Niederschläge dürfen nicht mehr nach Azeton riechen. Im Zweifelsfall ist die Trocknung fortzusetzen."

Die permanganometrische Titriermethode, die wir früher kennengelernt haben, ist vorläufig für genaue Analysen nur bei Mengen von ungefähr 0,5 mMol H_3PO_4 verwendbar. Die hier im Vergleich zu den gravimetrischen Bestimmungen längere effektive Arbeitszeit nach Isolierung des Niederschlags wird teilweise dadurch aufgewogen, dass mit Filterstäbchen filtriert werden kann, was eine erhebliche Arbeitserleichterung bedeutet.

Eine sehr rasche Titriermethode ist das von Thilo (1887) vorgeschlagene und von Pemberton u. a. ausgearbeitete Verfahren, das Molybdophosphat in Alkali, meistens NaOH-Lösung, zu lösen und dann mit Salzsäure zurückzutitrieren. Diese Methode hat späterhin eine weite Verbreitung gefunden und ist in USA. für Untersuchung von Kunstdüngemitteln amtlich (Ass. of Off. Agric. Chem., 1940). Wir haben sie hier nicht untersucht, weil ihre Genauigkeit infolge der Titrierfehler kaum dem Maßstab entspricht, der dieser Arbeit zugrundeliegt. Doch sei die Methode hier erwähnt, um auf einige früher zu wenig beachtete Fehlerquellen hinzuweisen.

Bei der Titration wird Phenolphthalein als Indikator verwandt, weshalb sich die der Methode zugrundeliegende Reaktion schematisch folgendermassen ausdrücken lässt:

$$2(NH_4)_3PMo_{12}O_{40} + 46NaOH = 23Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + 2(NH_4)_2HPO_4 + 23H_2O.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, dass sich korrekte Werte nur dann erhalten lassen, wenn der NH_4-Gehalt des Molybdophosphats der berechnete ist, wobei natürlich die Durchführung der Titration bis zum richtigen pH-Wert eine wesentliche Voraussetzung bildet.

Der Niederschlag kann also mit NH_4NO_3-Lösung und dann mit Wasser, jedoch nicht direkt mit Wasser gewaschen werden, da solchenfalls der NH_4-Gehalt nach dem in Kap. 8 (E) Gesagten zu niedrig werden und somit zu hohe Werte zeitigen kann. Aus gleichem Grunde darf der Niederschlag selbstverständlich auch nicht mit verdünnter HNO_3 und sodann mit Wasser gewaschen werden.

Bei Waschen des Niederschlags mit K- oder Na-Salzlösungen wird NH_4^+ gegen K^+ bzw. Na^+ ausgetauscht, was hier auf den ersten Blick als bedeutungslos erscheinen mag, doch aber eine Aufwärtsverschiebung des pH-Wertes der fertigtitrierten Lösung und damit zu niedrige Werte im Gefolge hat. Auch GISIGER fand nach Waschen mit insbes. K-Salzen zu niedrige Werte, was er aber darauf zurückführt, dass ein Teil der Molybdänsäure aus dem Niederschlag ausgewaschen wird.

Wird NH_3 durch Sieden nach Zusatz der Lauge (NEUMANN, 1902) oder durch Zusatz von Formaldehyd (BANG, 1911) entfernt, so können natürlich grosse Fehler infolge vorgängigen Waschens mit K- oder Na-Salzlösungen entstehen. SCHEFFER (1927) wandte später BANGS Methode für das nach v. LORENZ gefällte Molybdophosphat an. Hierbei wird der Niederschlag mit $^1/_2$—1%iger Na_2SO_4-Lösung gewaschen, in NaOH-Lösung gelöst, dann Formaldehyd zugesetzt und mit Salzsäure sowie mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Zwar wird die H_3PO_4-Menge auf empirischem Wege berechnet (obwohl der gefundene Faktor nach SCHEFFER mit der Formel $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3$ übereinstimmen soll); da aber die gegen Na^+ ausgetauschte NH_4^+-Menge je nach der Konzentration der Waschflüssigkeit und der Dauer des Waschens variiert, bleiben die Möglichkeiten der Methode auf diese Weise ungenutzt. So fand SPENGLER (1938) bei Prüfung von SCHEFFERS Methode verschiedene Werte, je nachdem der Niederschlag zuerst mit NH_4NO_3-Lösung und dann mit Azeton oder nur mit Na_2SO_4-Lösung gewaschen wurde. Nach SPENGLER soll dies darauf beruhen, dass der Niederschlag 1 Mol H_2MoO_4 abgibt. Jedoch lässt sich das Phänomen, wie auch GISIGER betont, wenigstens zu seinem wesentlichsten Teile nicht anders als oben erklären. Die korrekte Behandlungsweise des Niederschlages ist in diesem Fall, ihn zuerst mit NH_4NO_3-Lösung und dann mit Wasser zu waschen. Übrigens dürfte sich die Methode dahin vereinfachen lassen, dass der Niederschlag in Ammoniak gelöst und nach Zusatz von Formaldehyd direkt mit NaOH-Lösung titriert wird.

Zusammenfassung.

1. Trotz der bedeutenden Rolle, welche die Phosphorverbindungen in der reinen wie in der angewandten Chemie spielen, existiert doch nur eine einzige allgemein verwendbare Phosphorsäure-Bestim-

mungsmethode von solcher Genauigkeit, dass der Fehler bei Analyse optimaler Mengen innerhalb von $\pm 0{,}1$ % liegt. Diese Methode läuft darauf hinaus, dass die Phosphorsäure als Ammoniummolybdophosphat isoliert, letzteres in Ammoniak gelöst, darauf die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt und dieses nach einer Umfällung zu Magnesiumpyrophosphat geglüht wird. Die für eine solche Analyse erforderliche Zeitdauer sowie die fehlende Möglichkeit, die Analysenresultate anderweitig kontrollieren zu können, lassen das Vorhandensein einer weiteren, in Genauigkeit und Anwendbarkeit zumindest gleichwertigen Phosphorsäure-Bestimmungsmethode als in hohem Grade wünschenswert erscheinen.

2. Die direkte Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniummolybdophosphat ist in einer Fülle von Arbeiten behandelt worden. Die dabei entwickelten Methoden sind jedoch nur empirischer Natur, insbesondere variierende Versuchsbedingungen oder andere mit der Analyse zusammenhängende Faktoren wenig oder gar nicht berücksichtigt wurden. Sollte sich das Ammoniummolybdophosphat in konstanter Zusammensetzung erhalten lassen, so besässe es als Ausfällungsform für Phosphorsäure folgende Hauptvorzüge vor dem Ammoniummagnesiumphosphat: a) Bei Umfällung stellt hier das Molybdän keine Verunreinigung dar; b) Die Ausfällungszeit ist sehr kurz.

3. Ziel der vorliegenden Arbeit ist, durch Untersuchungen des Ammoniummolybdophosphats und seiner Reaktionen den Grund für den Aufbau einer Phosphorsäure-Bestimmungsmethode zu legen, welche die obengenannte zu komplettieren hätte.

4. Der genauen Bestimmung des Molybdäns wird wegen ihrer grossen Wichtigkeit für diese Arbeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Die Untersuchungsergebnisse anderer Verff. werden zu der auf S. 116—122 entwickelten Methode kombiniert und für letztere die geeignetsten Versuchsbedingungen erforscht. Die Methode besagt, dass die Molybdänlösung mit Kadmium reduziert und mit Permanganat titriert wird. Der relative Fehler liegt bei optimalen Versuchsbedingungen innerhalb von $\pm 0{,}05$ %.

Was die Einstellung der Permanganatlösungen betrifft, wird ein für Trocknen und Aufbewahrung von $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ geeignetes Verfahren angegeben, das auf den in der Literatur vorhandenen Werten für den Wasserdampfdruck des Salzes basiert.

5. Kleine Molybdänmengen in den Filtraten von Löslichkeitsversuchen werden nach KLEINMANN kolorimetrisch bestimmt, welche Methode keiner näheren Untersuchung unterzogen, sondern soweit möglich unter reproduzierbaren Umständen ausgeführt wird.

6. Erörterung der Schwierigkeiten, eine Phosphatlösung von hinreichend genau bekannter Konzentration zu erhalten. Am geeignetsten erscheint Darstellung derselben aus Diammoniumhydrogenphosphat, durch Regulieren des Ammoniumdrucks erhalten aus

Triammoniumphosphat. Die Versuchsbedingungen liegen ausserdem so, dass nicht-konstitutives Wasser entfernt wird. Die Zusammensetzung des Präparats wird ferner durch entsprechende Umwandlung desselben zu Ammoniumdihydrogenphosphat kontrolliert.

7. Um Aufschluss über die Stabilität der Dodekamolybdophosphorsäure bei verschiedenen Wasserstoffionenaktivitäten zu erlangen und hieraus Schlüsse auf die Existenzgebiete des Ammoniummolybdophosphats ziehen zu können, werden die Extinktionen von natriummolybdat-, phosphorsäure- und salpetersäurehaltigen Lösungen bei 4300 Å gemessen. Im Verein mit späterhin ausgeführten Fällungsversuchen zeigen diese Messungen, dass die Extinktion innerhalb eines Teiles des untersuchten Gebietes von der Dodekamolybdophosphorsäure herrührt, hier also als ein Mass für die Konzentration derselben zu betrachten ist. Die auf S. 130 bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des Ammoniummolybdophosphats angegebenen Schlussfolgerungen lassen sich mithin aus der Extinktionskurve ziehen. Bei pH — 3—5 stellt sich eine Extinktion ein, die von einer Molybdophosphorsäure herrührt, welche leicht lösliche Ammoniumsalze gibt. Auch wird auf die durch spätere Versuche bestätigte Tatsache hingewiesen, dass das Molybdän nicht mit einem Phosphorsäureüberschuss quantitativ ausgefällt werden kann.

8. Vornahme zahlreicher Ausfällungsversuche, um diejenigen Bedingungen aufzufinden, bei denen das Ammoniummolybdophosphat mit einem konstanten Verhältnis von Mo:P = 12 fällt. Beschreibung der Ausführungstechnik der Versuche. Variieren folgender Faktoren: der Konzentrationen von Molybdän, Salpetersäure und Ammoniumnitrat, der Phosphorsäuremenge, Temperatur, Zeit, des Umrührens und des Verfahrens beim Reagenszusatz, woneben auch Ausfällungen in Salzsäure- und Schwefelsäurelösung vorgenommen werden. Salz- und Schwefelsäure sind aus verschiedenen Gründen zum Ansäuern der Lösung ungeeignet. Die Versuche in Salpetersäurelösung lassen sich kurz dahin zusammenfassen: Unter optimalen Versuchsbedingungen existieren bei den genannten Variablen ziemlich grosse Intervalle, in denen der Niederschlag bei gleichzeitig quantitativer Ausfällung die berechnete Zusammensetzung hat. Unter ungünstigen Bedingungen kann der Niederschlag einen über dem theoretischen liegenden Molybdängehalt aufweisen. Ein Gehalt-Defizit an Molybdän wird lediglich durch Fällung bei hoher Ammoniumnitratkonzentration gezeitigt.

9. Ein konstantes Verhältnis von NH_3:P — 3 ergibt sich unter gleichen Bedingungen wie dasjenige von Mo:P = 12. Bei Molybdänüberschuss stellt sich gleichfalls Ammoniumüberschuss ein.

10. Angabe einer Methode für Reindarstellung grösserer Mengen Ammoniumdodekamolybdophosphat. Analysen dieses Präparates ergeben für das wasserfreie Salz die Formel $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ und beweisen die Unrichtigkeit der von Rosenheim & Pinsker gegebenen

Formel $(NH_4)_3H_4PMo_{12}O_{40}$. Bei Umfällung des reinen Salzes ergibt sich keine sicher nachweisbare Veränderung seiner Zusammensetzung. Wird in Gegenwart eines Phosphorsäureüberschusses umgefällt, so nimmt der Gehalt dieser Säure im Niederschlag zu.

11. Das Löslichkeitsgleichgewicht zwischen Ammoniummolybdophosphat und Wasser bzw. Ammoniumsalzlösungen stellt sich sehr langsam ein. Aus diesem Grunde wird nicht die wirkliche, sondern nur die — bezüglich Mo gemessene — relative Löslichkeit unter solchen Bedingungen bestimmt, die den in der Analyse vorhandenen hinreichend nahekommen. Die relative Löslichkeit zeigt bei einem gewissen von der Ionenstärke abhängigen pH-Wert ein Minimum. Bei Behandlung mit verschiedenen Ammoniumsalzen ist der Unterschied in der relativen Löslichkeit unbedeutend.

Bei wiederholten Waschungen mit Wasser oder NH_4NO_3-Lösungen nimmt die relative Löslichkeit ab; bei solchen mit HNO_3-Lösungen steigt sie, und zwar wahrscheinlich deshalb, weil der Niederschlag durch Austausch von NH_4^+ gegen H^+ einen anderen Charakter annimmt.

Die gelöste Phosphorsäuremenge liegt bedeutend unter dem, was dem Verhältnis Mo:P = 12 entspräche.

Die relative Löslichkeit steigt mit der Temperatur.

Die relative Löslichkeit ist in Azeton oder Äthanol bedeutend geringer als in den untersuchten Wasserlösungen.

Der Mo-Verlust beläuft sich bei Waschen eines Niederschlags unter den hier gewählten Bedingungen auf ungefähr 0,01 %.

12. Nachweis, dass die bei steigender Molybdänkonzentration oder fallender Salpetersäurekonzentration gefundene kontinuierliche Zunahme des Molybdängehaltes des Niederschlags auf Sorption beruht. Letztere ist von der Korngrösse unabhängig. Die Sorption ist reversibel; Angabe einer Lösung, bei welcher der mit ihr bei 80°—100° behandelte Niederschlag die berechnete Zusammensetzung erhält. Die Elution verläuft schnell genug, um bei praktischen Analysen benutzt werden zu können.

Einige Versuche zeigen die Instabilität salpetersaurer Molybdänlösungen.

13. Das Ammoniummolybdophosphat sorbiert kleine Nitratmengen, welche die massanalytische Molybdänbestimmung stören können, jedoch bei Waschen mit angesäuerter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung leicht zu entfernen sind.

14. Das Wasser des Ammoniummolybdophosphats ist sorptiv gebunden. Die Sorption hängt so gut wie gar nicht von der Korngrösse ab. Der Zusammenhang zwischen Wassergehalt und Wasserdampfdruck ist kontinuierlich.

15. Auch Azeton und Äthanol werden vom Molybdophosphat sorbiert, ja sogar stärker als Wasser. Der Zusammenhang zwischen Azeton- bzw. Äthanolgehalt und dem Dampfdruck dieser Stoffe

wird für einige Fälle ermittelt sowie die Schwierigkeit aufgezeigt, das sorbierte Azeton bzw. den Äthanol durch Trocknen bei 100°—150° zu entfernen.

16. Die NH_4^+-Ionen des Ammoniummolybdophosphats können, wie auch schon vordem gezeigt, beim Waschen gegen verschiedene Metallionen ausgetauscht werden; ebendies gilt aber auch für einen Austausch gegen H^+-Ionen. Der Austausch ist reversibel.

17. Das Ammoniummolybdophosphat lässt sich ohne Gefahr für Ammoniakverluste auf 150° erhitzen. Es hat dann nach Abkühlung ein etwas höheres Gewicht als das berechnete. Verschiedene Anzeichen deuten darauf hin, dass dieses Mehrgewicht zumindest teilweise auf Luftsorption beruht. Beim Erhitzen auf 220° oder mehr stellen sich jedoch Ammoniakverluste ein. Bei langsamem Erhitzen auf 550° nimmt das Produkt ein konstantes Gewicht an und hat dann die Zusammensetzung $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$.

18. Erörterung der praktischen Nutzanwendung der gewonnenen Ergebnisse.

Literaturverzeichnis.

Artmann, P., 1913, Phosphorbestimmung im Eisen und Stahl. — Z. angew. Ch. 26, S. 203.

—— & Brandis, R., 1910, Über eine jodometrische Bestimmungsmethode der Phosphorsäure. — Z. anal. Ch., 49, S. 1.

Association of Official Agricultural Chemists, 1940, Official and tentative methods of analysis. — 5th ed., Washington, D. C.

Atterberg, A., 1881, Eine zeitersparende Modification der Phosphorsäurebestimmung durch Molybdän. — Landw. Vers.-Stat., 26, S. 423.

Bang, I., 1911, Methodologische Notizen. — Biochem. Z., 32, S. 443.

Baxter, G. P., 1902, The determination of phosphoric acid by means of ammonium phosphomolybdate. — Am. Chem. J., 28, p. 298.

—— & Griffin, R. C., 1905, The determination of phosphoric acid by means of ammonium phosphomolybdate. — Am. Chem. J., 34, p. 204.

Benedict, F. G. & Norris, R. S., 1898, The determination of small quantities of alcohol. — J. Am. Chem. Soc., 20, p. 293.

Birnbaum, N. & Walden, G. H., Jr, 1938, The coprecipitation of ammonium silicomolybdate and ammonium phosphomolybdate. An improved volumetric method for the determination of phosphorus. — J. Am. Chem. Soc., 60, p. 66.

Carnot, A., 1893, Sur la détermination du phosphore dans les fers et les aciers. — Compt. rend., 116, p. 106.

Chesneau, G., 1908, Etude sur le dosage pondéral du phosphore dans les

fers, fontes et aciers sous forme de phosphomolybdate d'ammoniaque. — Revue de Métallurgie, 5, p. 237.

Döring, T., 1930, Über die permanganometrische Bestimmung des Molybdäns. — Z. anal. Ch., 82, S. 193.

Eggertz, V., 1859, Om bestämmandet av Fosforhalten hos jern och jernmalmer medelst molybdensyrad ammoniumoxid. — Jern-Kontorets Ann., 14, s. 1.

Egnér, H., Köhler, G. & Nydahl, F., 1938, Die Laktatmethode zur Bestimmung leichtlöslicher Phosphorsäure in Ackerböden. — Lantbrukshögsk:s Ann. 6, s. 253.

Endredy, A. v., 1930, Die Bestimmung der Phosphorsäure als 3-Ammonium-Phosphor-12-Molybdat, bzw. Phosphor-12-Molybdänsäureanhydrid. — Z. anorg. allg. Ch., 194, S. 239.

Falk, K. G. & Sugiura, K., 1915, The precipitation of phosphorus as ammonium phosphomolybdate in the presence of sulfuric acid. — J. Am. Chem. Soc., 37, p. 1507.

Ferrari, A. & Nanni, O., 1932, Ricerca sulla struttura e sulla composizione dei fosfomolibdati, fosfowolframati, arsenomolibdati, e arsenowolframati di ammonio e potassio. — Atti soc. ital. progr. sci., 20 II, p. 241.

Friedel, G., 1896, Sur quelques propriétés nouvelles des zéolithes. — Bull. Soc. Franç. Minéralogie, 19, p. 94.

Furman, N. H. & Murray, W. M., 1936, Studies of the reducing action of mercury. II. Stability of quinquivalent molybdenum solutions. A method for the determination of molybdenum by reduction with mercury and titration with ceric sulfate. — J. Am. Chem. Soc. 58, p. 1689.

Geelmuyden, H. C., 1896, Ueber die Messinger'sche Methode zur Bestimmung des Acetons. — Z. anal. Ch., 35, S. 503.

Gisiger, L., 1939, Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure auf der Grundlage der Methode von N. v. Lorenz unter Anwendung der Tauchfiltration. — Z. anal. Ch., 115, S. 15.

Gmelin, 1935, Handbuch der anorganischen Chemie. — 53, S. 347. 8. Aufl., Berlin.

Grete, A., 1888, Titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure. — Ber. deutsch. chem. Ges., 21, S. 2762.

Hammond, W. A. & Withrow, J. R., 1933, Soluble anhydrite as a desiccating agent. I. Preparation and general characteristics. II. Drying of organic liquids. — Ind. Eng. Chem., 25, p. 653 a. 1112.

Hibbard, P. L., 1913, A study of the Pemberton-Kilgore method for determination of phosphoric acid. — J. Ind. Eng. Chem., 5, p. 998.

Hillebrand, W. F., & Lundell, G. E. F., 1929, Applied inorganic analysis. — New York.

Hissink, D. J. & van der Waerden, H., 1905, De methode Pemberton ter bepaling van het phosphorzuur. — Chem. Weekblad, 2, p. 179.

Hundeshagen, F., 1889, Analytische Studien über die Phosphordode-

kamolybdänsäure, die Bedingungen ihrer Bildung und ihrer Abscheidung als Ammoniumsalz. — Z. anal. Ch. 28, S. 141.

Isbert, A., 1887, Ueber eine Vereinfachung der Methode, Phosphorsäure direct aus der Menge des Molybdän-Niederschlages zu bestimmen, speciell geeignet für die schnelle Analyse der Thomasschlacken. Vorl. Mitt. — Ch. Ztg., 11, S. 223.

—— & Stutzer, A., 1887, Zur Bestimmung der Phosphorsäure. — Z. anal. Ch., 26, S. 583.

Jander, G. & Jahr, K. F., 1935, Neuere Anschauungen über die Hydrolyse anorganischer Salze und die Chemie der hochmolekularen Hydrolyseprodukte (einschliesslich der Iso- und Heteropolyverbindungen). — Koll. Beihefte 41, S. 1 u. 297.

Jander, G., Jahr, K. F. & Heukeshoven, W., 1930, Über amphotere Oxydhydrate, deren wässrige Lösungen und kristallisierende Verbindungen. XI. Aufbau und Abbau hochmolekularer, anorganischer Verbindungen in Lösung am Beispiel der Molybdate, Polymolybdate und Polymolybdänsäuren. — Z. anorg. allg. Ch., 194, S. 383.

Jander, G. & Witzmann, H., 1933, Über amphotere Oxydhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. 21. Über Iso- und Heteropolymolybdänsäuren, insbesondere die Phosphor-Molybdänsäuren. — Z. anorg. allg. Ch., 215, S. 310.

Johann, N. E., 1921, A study of the composition of an ammonium phosphomolybdate and the determination of phosphorus. — Diss., Columbia Univ.

Jörgensen, G., 1905, Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat und als Ammoniumphosphomolybdat. — D. Kgl. Danske Vidensk. Selskabs Skrifter, 7. Række, Naturvidensk. og Mathem. Afd. II. 4.

——, 1907, Über die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäure. — Z. anal. Ch., 46, S. 370.

——, 1936, Über Phosphorsäurebestimmungen durch Wägung des Molybdänniederschlages. — Z. anal. Ch., 107, S. 161.

Kitajima, S., 1931, The determination of phosphoric acid and molybdenum as ammoniumphosphomolybdate. — Sci. Papers of the Inst. Phys. and Chem. Res. Tokyo, 16, p. 285.

Kleinmann, H., 1919, Über die Bestimmung der Phosphorsäure. II. — Biochem. Z., 99, S. 45.

Kolthoff, J. M., 1924 a, Die Titerstellung des Permanganats mit verschiedenen Ursubstanzen. — Z. anal. Ch. 64, S. 255.

——, 1924 b, Die Titration der Oxalsäure mit Permanganat. — Z. anal. Ch., 64, S. 185.

Krumholz, P., 1933, Kolorimetrische Studien an Heteropolymolybdaten. — Z. anorg. allgem. Ch. 212, S. 91.

Lescoeur, H., 1896, Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues. — Ann. chim. phys., 7 sér., 9, p. 537.

Lorenz, N. v., 1901, Phosphorsäurebestimmung in Düngern, Boden und

Asche durch direkte Wägung des Ammonium-Phosphormolybdates. — Landw. Vers.-Stat., 55, S. 183.

Meineke, C., 1885, Rep. d. anal. Ch., 5, S. 153; nach Referat in Z. anal. Ch., 26, (1887), S. 636.

——, 1896, Kritische Untersuchungen über die Bestimmung der Phosphorsäure. — Chem. Ztg., 20, S. 108.

Messinger, J., 1888, Titrimetrische Bestimmung von Aceton in Methylalkohol. — Ber. deutsch. chem. Ges., 21, S. 3366.

Molinari, M. de, 1895—96, Note sur le dosage de l'acide phosphorique par titration. — Bull. de l'assoc. belges des chimistes, 9, p. 213. Nach Referat bei D. J. Hissink, 1905, Chem. Weekblad, 2, p. 115.

Neubauer, H. & Lücker, F., 1912, Über die v. Lorenz'sche Methode der Phosphorsäurebestimmung. — Z. anal. Ch., 51, S. 161.

Neumann, A., 1902, Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) und vereinfachte Bestimmungen von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschenbestandtheilen unter Benutzung dieser Säuregemisch-Veraschung. — Hoppe Seyler's Z. f. physiol. Ch., 37, S. 115.

Pemberton, H., 1893, The determination of phosphoric acid by the titration of the yellow precipitate with standard alkali. — J. Am. Chem. Soc., 15, p. 382.

——, 1894, On the determination of phosphoric acid. — J. Am. Chem. Soc., 16, p. 278.

——, 1895, The determination of phosphoric acid. — J. Am. Chem. Soc., 17, p. 178.

Posternak, S., 1920, Sur les variations de la composition du phosphomolybdate d'ammonium. — Compt. rend., 170, p. 930.

Randall, D. L., 1907, The behavior of molybdic acid in the zinc reductor. — Amer. J. of Sc., Ser. 4, 24, p. 313.

Reissaus, G. G., 1924, Über die massanalytische Bestimmung des Molybdäns im Molybdänglanz und Ferromolybdän. — Metall u. Erz, 21, S. 118.

Richardson, W. D., 1907, Contribution to the determination of phosphoric acid volumetrically. — J. Am. Chem. Soc., 29, p. 1314.

Richters, E., 1871, Ueber die Fällung kleiner Mengen Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon, nebst einigen Bemerkungen über den gelben Kiesel-Molybdänsäureniederschlag. — Dingler's polyt. Journ., 199, S. 183.

Rosenheim, A., 1934, Die Strukturhypothesen für die Heteropolyverbindungen. Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. — Z. anorg. allgem. Ch., 220, S. 73.

—— & Pinsker, J., 1911, Über die Basizität einiger Heteropolysäuren. — Z. anorg. allg. Ch., 70, S. 73.

Rosin, J., 1937, Reagent chemicals and standards. — London.

Ross, W. H., Merz, A. R. & Jacob, K. D., 1929, Preparation and properties of the ammonium phosphates. — Ind. Eng. Chem. 21, p. 286.

Scheffer, F., 1927, Zur Titration des nach N. von Lorenz gefällten Ammoniumphosphormolybdatniederschlages mit Natronlauge unter Zusatz von Formaldehyd. — Landw. Vers.-Stat., 105, S. 335.

Schottky, H., 1908, Studien zur Thermodynamik der kristallwasserhaltigen Salze. — Z. phys. Ch., 64, S. 415.

Schröder, K., 1911, Über die Reindarstellung und analytische Kontrolle des Kaliumferrocyanids. — Z. anorg. allg. Ch., 72, S. 89.

Spengler, W., 1937, Ein Beitrag zur Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in Rohphosphaten. — Z. anal. Ch., 110, S. 321.

——, 1938, Weitere Bemerkungen zur Phosphorsäurebestimmung durch Fällung als Ammoniumphosphormolybdat. — Z. anal. Ch., 111, S. 241.

Stutzer, A., 1919, Die Bestimmung der Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat. — Landw. Vers.-Stat., 94, S. 251.

Thilo, E., 1887, Ueber eine Vereinfachung der Methode, Phosphorsäure direct aus der Menge des Molybdänniederschlages zu bestimmen, speciell geeignet für die schnelle Analyse der Thomasschlacken. — Chem. Ztg., 11, S. 193.

Treadwell, W. D., 1921, Reduktionen mit Zink und Cadmium in der Massanalyse. — Helv. Chim. Acta, 4, S. 551.

Wiley, H. W., 1931, Principles and practice of agricultural analysis. — Vol. II, 3d ed. Easton, Pa.

Wöhler, L. & Engels, W., 1910, Ueber die gegenseitige Beeinflussung kolloider Wolfram- und Molybdänsäure. — Koll. Beihefte, 1, S. 454.

Woy, 1897, Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphormolybdänsäureanhydrid. — Chem. Ztg., 21, S. 441.

——, 1897, Die Bestimmung der Phosphorsäure als Phosphorsäure-Molybdänsäureanhydrid. — Chem. Ztg., 21, S. 469.

Zinzadze, C., 1935, Colorimetric methods for the determination of phosphorus. — Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 7, p. 227.

(M.S. empfangen am 24. Febr. 1942.)

Uppsala 1942. Almqvist & Wiksells Boktryckeri-A.-B. 41653